

**Ruß-Diagnostik in laminaren vorgemischten Hochdruckflammen:
Kombination von laserinduzierter Inkandescenz (LII) mit optischen und
konventionellen diagnostischen Methoden**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Martin Leschowski

aus
Gera

Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Christof Schulz
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Burak Atakan
Tag der mündlichen Prüfung: 29.06.2016

Danksagung

Viele Menschen haben zum Gelingen dieser Arbeit ganz wesentlich beigetragen.

Zuerst möchte ich Prof. Dr. Christof Schulz danken. Christof, Vielen Dank, dass Du mich als wissenschaftlicher Mitarbeiter in Dein Team aufgenommen hast. Die Übertragung dieses wissenschaftlich anspruchsvollen Projekts, das nun in einer Dissertation mündet, empfand ich stets als großes Vertrauen deinerseits. Als Betreuer hattest Du nicht nur stets ein offenes Ohr für meine Fragen, ich konnte auch sicher sein, dass Du eine Antwort parat hast. In fachlichen Diskussionen, bei denen ich mich selbst als Experte sehe, schaffst Du es, mir innerhalb von Sekunden das Gefühl zu geben, ich sei völlig ahnungslos ... und Ja, das ist ein Kompliment. Ich bin stolz, für Dich gearbeitet zu haben und unter Deine Obhut zu promovieren.

Im gleichen Atemzug möchte ich Apl. Prof. Dr. Thomas Dreier danken. Als wandelndes Diagnostik-Lexikon hast Du stets als erster bemerkt, wenn ich bei der Arbeit im Labor mal wieder in die falsche Richtung unterwegs war. Du weißt nicht nur, wie man elektromagnetische Strahlung fokussiert, sondern auch, wie man sich selbst fokussiert, die richtigen Fragen stellt und so an die wirklich wichtigen Antworten gelangt.

Ich möchte weiterhin Herrn Prof. Dr. Burak Atakan für die Übernahme des Korreferats danken. Während meines Studiums hatte ich über mehrere Jahre das Privileg in Ihrem Team zu arbeiten und zwei Facharbeiten unter Ihrer Obhut anzufertigen. Sie begeisterten mich für das wissenschaftliche Arbeiten und legten damit den Grundstein für meine Promotion.

I also would like to thank Prof. Dr. Greg Smallwood. Greg, I remember very often the weeks in Canada, working with you. You are a real LII expert. You were helping to lift my research to a higher level. Your ideas are outstanding. Thank you for sharing them with me.

Besonderen Anteil am Gelingen dieser Arbeit haben Frau Dr. Helga Jander und Dr. Klaus-Peter Geigle. Frau Jander, Sie wissen Dinge über Brenner und Flammen, die man nicht in Büchern finden kann. Vielen Dank für Ihre Hilfe bei der Bändigung des Hochdruckbrenners. Klaus-Peter, Du warst es, der mich auf einer Konferenz auf den Reabsorptions-Effekt aufmerksam machte und damit den Grundstein für viele meiner Auswertungen und Berechnungen legte. Vielen Dank für Deine Inspiration.

Großer Dank gebührt dem gesamten technischen Team des Instituts. Natascha Schlösser, Beate Endres, Birgit Nelius, Ludger Jerig, Dieter Hermanns und Erdal Akyildiz. Ohne Euch würden wir Promotionsstudenten vermutlich im Labor stehen wie das Kaninchen vor der Schlange. Und ganz nebenbei verhindert Ihr auch noch, dass wir uns mit unseren Versuchsaufbauten ins Krankenhaus befördern. Ohne Euch wäre wissenschaftliches Arbeiten nicht möglich, vielen Dank. Mein besonderer Dank gebührt an dieser Stelle Jörg Albrecht. Jörg, ich glaube nicht viele haben eine Vorstellung davon, wie viele Messkampagnen ohne Deine Hilfe ergebnislos vorüber gegangen wären. Jedes Mal, wenn mittendrin etwas kaputt ging,

konnte ich mich auf Deine Hilfe verlassen. Ohne diese Hilfe würden in dieser Arbeit einige Seiten fehlen. Vielen Dank.

Ebenso möchte ich mich bei den mechanischen Werkstätten der Universität Duisburg-Essen bedanken. Von Präzisionsmechaniken für das Probenahme-System bis zu kaum zerspanbaren Hochtemperaturlegierungen für den Brennerabzug, nichts davon war für Euch ein Problem. Vielen Dank für die Realisierung meiner Ideen.

Großen Dank möchte ich auch an meine LII-Mitstreiter Ben Tribalet, Emre Cenker, Jan Menser und Raphael Mansmann richten. Vielen Dank für die teils jahrelange Unterstützung. Die fachlichen Diskussionen mit Euch waren von unschätzbarem Wert für meine Arbeit.

Weiterhin möchte ich mich bedanken bei den Kolleginnen und Kollegen Dennis Bensing, Christopher Gessenhardt, Christian Meffert, Daniel Greszik, Martin Schild, Michaela Hartmann, Philipp Barth, Martin Goschütz, Sebastian Wiemann, Markus Röder, Thorsten Benzler, Benjamin Witzel, Daniel Fuhrmann, Simon Görs, Christian Hecht, Huinan Yang, Sebastian Kluge, Rongchao Pan, Lin Shi, My Yen Luong, Hans Orthner, Hartmut Wiggers, Ralf Starke, Sebastian Kaiser, Mustapha Fikri, Ingo Plümel, Sonja Hartner sowie Barbara Graf und Barbara Nota. Die Gespräche mit Euch waren eine echte Bereicherung, fachlich und persönlich. Ich erinnere mich gern an viele schöne Momente: im Arbeitsalltag, danach beim Grillen oder auf Touren durch fremde Städte während unserer Konferenzen. Ihr seid ein tolles Team, vielen Dank.

Auch bei den studentischen Hilfskräften Enes Gedikli, Tobias Terheiden, Patrick Litzbarski, Alexander Krasovsky und Valerius Venzik möchte ich mich bedanken. Ihr habt einen unverzichtbaren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet. Vielen Dank und alles Gute für Euren eigenen Weg.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie danken. Ihr habt während der Entstehung dieser Arbeit mich stets gestützt, jedoch auch mit vielen Entbehrungen leben müssen. Deshalb soll dieser Dank auch ein Versprechen sein, mehr Zeit für Euch!

Abstract (Deutsch)

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Anwendung des berührungslosen Partikel-diagnostischen Verfahrens der laserinduzierten Inkandeszenz (LII) in vorgemischten Hochdruckflammen (1–30 bar) untersucht. Dabei werden im Wesentlichen zwei Fragen beantwortet: Ist der von Melton [1] postulierte lineare Zusammenhang zwischen der maximalen LII-Signalintensität und dem Rußvolumenbruch auch für Hochdruck-Anwendungen gültig und wie stark abhängig sind die durch zeitaufgelöste LII (TiRe-LII) bestimmten Partikelgrößen vom angenommenen Wärmeleitungsmodell, der Aggregation und der Partikelgrößenverteilung?

Zur Beantwortung der ersten Frage wird der durch LII bestimmte Rußvolumenbruch mit Extinktionsmessungen verglichen. Um die Vergleichbarkeit beider Verfahren zu gewährleisten werden beide Messverfahren zunächst an der nicht-vorgemischten Flamme eines Gülder-Brenners bei Atmosphärendruck verglichen. Dabei wird die Extinktion bei verschiedenen Wellenlängen angewendet und in mehreren Bereichen der Flamme untersucht. Da selbst die längste verwendete Extinktionswellenlänge (825 nm) noch Absorption an Rußvorläufern zeigt, wird als Schlussfolgerung für die Hochdruck-Messungen ein Bereich in der Flamme ausgewählt, in dem keine Rußvorläufer mehr vorhanden sind. Die Ergebnisse zeigen eine starke Abhängigkeit des durch LII bestimmten Rußvolumenbruchs von der Abschwächung des Inkandeszenz-Signals durch den Flammenruß auf dem Weg zum Detektor. Nach der Korrektur bezüglich Reabsorption stimmen beide Verfahren jedoch gut überein, sodass gezeigt werden kann, dass der beschriebene lineare Zusammenhang zwischen LII-Signalintensität und Rußvolumenbruch auch im Hochdruck gültig ist. Zur Anwendung der Absorptions-Korrektur ohne zusätzliche Messverfahren ist jedoch Wissen über den generellen Trend der Rußverteilung im untersuchten Objekt notwendig. Es wird jedoch auch gezeigt, dass der beobachtete Effekt der Signal-Reabsorption nur relevant wird, wenn zugleich hohe Rußkonzentrationen und große Dicken der Rußzone (Weg zum Detektor) vorhanden sind. So bewirkt beispielsweise eine Rußkonzentration von 10 ppm bei einer Dicke der Rußzone von 1 mm lediglich eine Signal-Reabsorption von 10%. Jedoch tritt Rußbildung in der Regel an nicht-vorgemischten Flammen auf und diese besitzen deutlich weniger dicke Rußzonen.

Zur Beantwortung der zweiten Frage werden die zeitaufgelösten Signale der Laserinduzierten Inkandeszenz (TiRe-LII) ausgewertet und die resultierenden Partikelgrößen mit TEM-Messungen an Rußproben verglichen. Hierfür wurde ein neuartiges Probenahme-System für Hochdruckflammen entwickelt und umfassend charakterisiert. Für die Bestimmung der Partikelgrößen durch TiRe-LII werden verschiedene Wärmeleitungsmodelle mit und ohne Aggregation bzw. polydispenser Größenverteilung angenommen. Der Vergleich zeigt eine fast perfekte Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen von LII und TEM für 16–20 bar unter Annahme des Fuchs-Modells (inkl. Aggregation und polydispenser Verteilung) und einer sehr guten Übereinstimmung für 1–10 bar unter Annahme des freimolekularen Modells.

Abstract (English)

In this work, the application of the non-intrusive particle diagnostics method laser-induced incandescence (LII) is investigated in premixed high-pressure flames at 1–30 bar. Two questions will be answered: Is the linear relationship between the maximum LII signal intensity and the soot volume fraction postulated by Melton [1] valid also for high pressure applications and how strongly does the particle-size measurement with time-resolved LII (TiRe-LII) depend on the heat conduction model, aggregation, and the particle-size distribution?

To answer the first question, the soot volume fraction determined with LII is compared to the result of extinction measurements. To ensure comparability, both methods are first applied to measurements in a non-premixed flame of a Gülder burner at atmospheric pressure. Extinction measurements are carried out with various wavelengths and in several regions of the flame. Since even the longest extinction wavelength used (825 nm) is also affected by absorption of soot precursors, for the high-pressure measurements an area in the flame is selected, where no soot precursors are present. The results show a strong dependence of the soot volume fraction determined by LII on the attenuation of the incandescence signal by soot on the way to the detector. After correction for reabsorption, both methods are in good agreement and the described linear relationship between LII signal intensity and soot volume fraction is found to be valid even at high pressure. For the application of the absorption correction without a complementary measurement, knowledge of a general trend of the distribution of the soot volume fraction in the investigated object is necessary. It is also shown that the observed effect of the signal attenuation is only relevant if both high soot concentrations and an extended area of the soot zone (along the signal path towards the detector) are present. For example, a soot concentration of 10 ppm at a soot zone thickness of 1 mm results in signal reabsorption of only 10%. However, soot occurs mostly in non-premixed flame and these have significantly less thick soot zones.

To answer the second question, time-resolved signals of laser-induced incandescence (TiRe-LII) are investigated and the resulting particle size is compared to results from soot samples investigated with TEM. For this purpose, a new sampling system for high-pressure flames was developed and characterized. For the analysis of TiRe-LII signals, different heat-conduction models are assumed with or without aggregation or polydisperse size distribution. The comparison shows an almost perfect agreement between the LII and TEM results for pressures between 16 and 20 bar assuming the Fuchs model (incl. aggregation and polydisperse distribution) and a very good agreement for pressures at 1 to 10 bar assuming the free molecular model.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
1 Einleitung	1
2 Literaturüberblick und Abgrenzung der Arbeit.....	4
2.1 Laserinduzierte Inkandeszenz (LII)	4
2.2 Extinktionsmessungen	6
3 Theoretische Grundlagen	8
3.1 Rußpartikel	8
3.1.1 Entstehung von Rußpartikeln.....	9
3.1.2 Rußpartikelemissionen und Grenzwerte.....	10
3.2 Messgrößen für Rußpartikel.....	13
3.3 Knudsen-Bereiche.....	15
3.4 Theorie der angewendeten Messverfahren	19
3.4.1 Zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandeszenz (TiRe-LII).....	19
3.4.2 Extinktion	31
3.4.3 Spektral aufgelöste Pyrometrie.....	38
3.4.4 Thermophoretische Probenahme und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	38
3.5 Konkurrierende Verfahren zur Partikeldiagnostik mit LII	39
4 Experiment	41
4.1 Rußende Flammen	41
4.2 Standard-Brenner für rußende Flammen	42
4.2.1 McKenna-Brenner (C_2H_4 + Luft)	42
4.2.2 Santoro-Brenner (C_2H_4 + Luft)	43
4.2.3 Gülder-Brenner (C_2H_4 + Luft).....	43
4.3 Messaufbau – Gülder-Brenner.....	44
4.3.1 Messaufbau – Extinktion am Gülder-Brenner.....	44
4.3.2 Messaufbau LII am Gülder-Brenner.....	45
4.4 Hochdruckbrenner.....	48
4.5 Alternative Konzepte für Brennermatrizen	60
4.6 Messaufbau – HD-Brenner	73
4.6.1 Messaufbau – TiRe-LII.....	74

4.6.2	Messaufbau – Extinktion.....	77
4.6.3	Messaufbau – Spektral aufgelöste Pyrometrie	79
4.6.4	Thermophoretische Probenahme	80
5	Gülder-Brenner: Messungen, Ergebnisse und Auswertung.....	88
5.1	Vorteile von LII mit hoher räumlicher Auflösung gegenüber konventionellen LII-Punktmessungen	89
5.2	Vergleich von Partikelvolumenbrüchen aus Extinktion und LII	90
5.3	Separierung der Ruß-Vorläufer-Absorption	92
5.4	Wellenlängen-normierte Absorption von Ruß und dessen Vorläufern	93
5.5	Reifegrad (<i>maturity</i>) des Rußes	95
5.6	Relative Absorptionskoeffizienten als Indikator der Wellenlängenabhängigkeit von $E(m_\lambda)$	96
5.7	Schlussfolgerungen für die Extinktionsmessungen am Hochdruckbrenner	97
6	Hochdruckbrenner: Messungen, Ergebnisse und Auswertung	99
6.1	Bestimmung der Rußzonen-Durchmesser	99
6.2	Bestimmung der Flammentemperatur mittels spektral aufgelöster Pyrometrie.....	101
6.3	Bestimmung des Rußvolumenbruchs	102
6.3.1	Bestimmung des Rußvolumenbruchs mittels LII.....	102
6.3.2	Bestimmung des Rußvolumenbruchs durch Extinktion	103
6.3.3	Vergleich von Extinktion und LII ohne Reabsorption	104
6.3.4	Bestimmung der Reabsorption des LII-Signals.....	105
6.3.5	Vergleich von Extinktion und LII mit Reabsorption	106
6.3.6	Vergleich der Ergebnisse für f_V mit Literaturwerten	110
6.4	Bestimmung der Partikelgröße.....	111
6.4.1	Bestimmung der Partikelgröße mittels TiRe-LII	111
6.4.2	Bestimmung der Partikelgröße mit TEM	113
6.4.3	Vergleich von TiRe-LII und TEM.....	115
7	Zusammenfassung	117
8	Literaturverzeichnis.....	123
9	Publikationen	133
10	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	135
11	Anhang A.....	147
12	Anhang B.....	150
13	Lebenslauf.....	153

1 Einleitung

Verbrennungsprozesse sind die zentrale Technologie in der Energiewirtschaft und dem Transportwesen unserer Zeit. Auf dem Weg hin zur vermehrten Nutzung erneuerbarer Energien bilden sie weiterhin eine wichtige Brückentechnologie. In zahlreichen Anwendungsfeldern werden sie auch langfristig ihre technische und wirtschaftliche Bedeutung behalten. Überall da, wo Verbrennungsprozesse zumindest lokal unvollständig ablaufen, können Rußpartikel entstehen.

Rußpartikel sind neben der industriellen Herstellung und Nutzung vor allem ein Schadstoff, der gesundheitliche Risiken birgt und dessen Ausstoß entsprechend weltweit reglementiert ist [2-6]. Um diesen Ausstoß reduzieren zu können ist ein tiefgehendes Verständnis über die Rußpartikelbildung in den industriellen und motorischen Prozessen nötig, was sie zu einem zentralen Thema in der Verbrennungsforschung macht. Um heraus zu finden, wo Rußpartikel räumlich auftreten und in welchen Phasen der Verbrennung sie gebildet werden, sind Techniken zur In-situ-Detektion der Rußpartikel unabdingbar.

Eine weit verbreitete Methode zur optischen Rußdiagnostik in Verbrennungssystemen ist hierbei die laserinduzierte Inkandescenz (LII). Sie ist in der Lage, volumetrische Rußkonzentrationen zu messen, sowie über die zeitaufgelöste Detektion der Inkandescenz die Partikelgröße zu bestimmen. Bei den internationalen Workshops „*Laser-induced incandescence: Quantitative interpretation, modeling, application*“ wurden hierbei erhebliche Verständnisdefizite in Bezug auf die Druckabhängigkeit von LII-Messungen erkannt [7]. An dieser Stelle setzt diese Arbeit an, um diese Verständnisdefizite zu reduzieren.

Ziel der Arbeit ist es, aufbauend auf den Arbeiten von Hofmann [8, 9], den Einfluss des Drucks von Normaldruck bis 30 bar auf die diagnostische Methode der laserinduzierten Inkandescenz in rußenden Flammen zu untersuchen. Ein systematischer Vergleich mit unabhängigen Messmethoden soll dabei im Wesentlichen zwei Fragen beantworten:

- 1.) *Ist der von Melton [1] postulierte lineare Zusammenhang zwischen dem Rußvolumenbruch und der maximalen LII-Intensität auch im Hochdruck gültig?*
- 2.) *Wie stark abhängig sind die durch zeitaufgelöste LII (TiRe-LII) bestimmten Partikelgrößen vom angenommenen Wärmeleitungsmodell, der Aggregation und der Partikelgrößenverteilung?*

Zu diesem Zweck werden zunächst die physikalischen Randbedingungen des LII-Verfahrens dargestellt und aufgezeigt, an welcher Stelle diese Prozesse eine Druckabhängigkeit besitzen. Im Anschluss werden Vergleichsmethoden ausgewählt, um die beiden Messgrößen von LII (volumetrische Rußkonzentration und Primärpartikelgröße) anhand von Referenzwerten

verifizieren zu können. Die volumetrische Rußkonzentration (Rußvolumenbruch) wird dabei durch Laser-Extinktion bestimmt. Die Messung der Primärpartikelgröße erfolgt durch thermophoretische Probenahme und Transmission-Elektronen-Mikroskopie (TEM).

Um verschiedene diagnostische Methoden miteinander vergleichen zu können, muss jedoch zunächst der Nachweis geführt werden, dass die genannten Verfahren vergleichbar sind im Hinblick darauf, was sie detektieren und wie sie das System stören. Es werden entsprechend die folgenden Fragen beantwortet:

- 3.) *Wie stark stört das System zur thermophoretischen Probenahme die Flamme und entnimmt somit möglicherweise Rußproben aus einer nicht mit der ungestörten Flamme vergleichbaren Umgebung?*
- 4.) *LII detektiert nur reifen, hochoberflächigen Ruß, da alle Vorläufer davon durch den Laserpuls verdampft oder sublimiert werden. Trifft dies auch auf Extinktion bei dem verwendeten Extinktionslaser mit 785 nm zu bzw. was muss ggf. beachtet werden, um dies zu gewährleisten?*

Zu diesem Zweck wurden Vergleichsmessungen zwischen LII und Extinktion an einem LII-Standard-Brenner (Gülder-Brenner) bei Atmosphärendruck durchgeführt. In einem ersten Schritt wurde hierzu ein Experiment für die Anwendung von zeitaufgelöstem LII (TiRe-LII) in nicht-vorgemischten Flammen implementiert. Die räumliche Auflösung wurde erhöht, um die steilen räumlichen Gradienten des Rußvolumenbruchs (f_v) aufzulösen. Die so erhaltenen Messwerte werden anschließend mit denen der Extinktion verglichen und aus der Kombination von LII und Extinktion Informationen sowohl über die Rußpartikel, als auch deren chemische Vorläufer gewonnen. Aus dem Vergleich der volumetrischen Rußkonzentration von LII mit denen der Extinktion bei drei verschiedenen Extinktions-Wellenlängen wird schließlich gezeigt, bis zu welchen Wellenlängen noch Absorptionen gemessen werden, die nicht ausschließlich durch den hochoberflächigen Ruß hervorgerufen werden, der durch LII gemessen werden kann. Die so gewonnen Erkenntnisse über die zu nutzende Extinktionswellenlänge sowie ggf. Einschränkungen auf bestimmte Flammenbereiche werden folglich auf die Versuchsdurchführung im Hochdruck übertragen.

Um diese Messungen bei erhöhtem Druck durchzuführen wurde ein Hochdruckbrenner verwendet, der im Rahmen dieser Arbeit als Standardbrenner für Rußdiagnostik in laminaren Hochdruckflammen etabliert werden konnte [10]. Untersuchungen an Standardbrennern sind notwendig, um die Reproduzierbarkeit zwischen verschiedenen Laboratorien weltweit zu gewährleisten. Es wurde ein Hochdruckbrenner, der im Rahmen von Vorarbeiten [8] bis 10 bar betrieben werden konnte, so umkonstruiert, erweitert und verbessert, dass er in der Lage ist, laminare vorgemischte Hochdruckflammen bis zu 30 bar Betriebsdruck zu stabilisieren. Innerhalb dieser Arbeit wird dieser Brenner detailliert beschrieben und dessen Vorzüge für die Rußdiagnostik herausgestellt. Weiterhin wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuartiges System zur thermophoretischen Probenahme entwickelt [11], mit dem man erstmals in der Lage ist, Rußproben aus Flammen mit Betriebsdrücken von bis zu 93 bar zu entnehmen. Dieses System wurde tiefgehend charakterisiert, um die gestellten Fragen zur Störung des Systems und der Vergleichbarkeit mit TiRe-LII-Partikelgrößen zu beantworten bevor es

schließlich für die Probenahme der Rußpartikel genutzt und damit Vergleichsgrößen zu den LII-Primärpartikelgrößen erhalten wurden. Zusätzlich wird im Rahmen dieser Arbeit eine umfangreiche Studie gezeigt, über die Entwicklung neuartiger Brennermatrizen für rußende Hochdruckflammen mit Hilfe von additiven Fertigungstechnologien und die in diesem Zusammenhang aufgezeigten Grenzen.

Die Messergebnisse der Methoden LII, Extinktion und thermophoretischer Probenahme in Verbindung mit TEM werden einzeln vorgestellt und im Anschluss miteinander verglichen. Für die Beantwortung der Frage, ob die volumetrische Rußkonzentration (Rußvolumenbruch) bei erhöhtem Druck weiter linear mit der maximalen LII-Signalintensität zusammenhängt, wird detailliert der Einfluss von Signal-Reabsorption in der Rußzone untersucht, berechnet und als Korrektur auf die gemessenen Konzentrationsverläufe angewendet. Für die Bestimmung der Primärpartikelgröße im Hochdruck durch LII wird der Einfluss von verschiedenen Wärmeübertragungsmodellen, Aggregation und Partikelgrößenverteilung untersucht. Da das Verfahren der zeitaufgelösten laserinduzierten Inkandescenz (TiRe-LII) eine starke Abhängigkeit von der Gastemperatur besitzt, wird zusätzlich mit der Methode der spektral aufgelösten Pyrometrie eine vierte Messmethode eingeführt. Mit dieser wurde unter Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Partikel- und Gasphase die Temperatur der Gasumgebung der Rußpartikel bestimmt und als Eingangsgröße für TiRe-LII verwendet.

Damit liefert diese Arbeit erstmals einen umfassenden Vergleich verschiedener Methoden zur Rußdiagnostik bei hohen Drücken und beantwortet die gestellten Fragen zur Anwendbarkeit des Verfahrens des TiRe-LII bei erhöhtem Druck bis zu 30 bar. Sie liefert dadurch wertvolle Erkenntnisse für Hochdruckverbrennungen wie sie z.B. in den Brennräumen von Verbrennungsmotoren vorliegen und verbessert zugleich das Verständnis über die Vergleichbarkeit von LII mit Extinktion und Probenahme-Verfahren.

2 Literaturüberblick und Abgrenzung der Arbeit

2.1 Laserinduzierte Inkandeszenz (LII)

Laserinduzierte Inkandeszenz wird für die In-situ-Messung der Rußkonzentration und der Partikelgröße in einer Vielzahl von Anwendungen genutzt [7]. Diese Methode ist in der Lage, den Rußvolumenbruch (volumetrische Konzentration) aus dem Signalmaximum nach der Laseraufheizung zu bestimmen [12]. Partikelgrößen können aus der Abkühlzeit der Laser-aufgeheizten Partikel bestimmt werden, die durch den Abfall der Signalintensität repräsen-tiert ist. Diese Methode wird als zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandeszenz (TiRe-LII) be-zeichnet [13, 14].

LII wurde erstmals 1977 durch Eckbreth [15] beschrieben, als er feststellte wie dieser Pro-zess Raman-Messungen beeinflusste. Die erste detaillierte Beschreibung der Energie- und Massenbilanz für das Aufheizen von Rußpartikeln durch einen Laserstrahl erfolgte im Jahr 1984 durch Melton [1]. Dasch [16] steuerte Verdampfungsmodelle für kleine Rußpartikel und zugehörige experimentelle Untersuchungen bei. In der Folge wurden diese Modelle verfei-nert und erweitert und in einigen Übersichtsartikeln dokumentiert: 2006 durch Schulz et al. [7] für das LII-Verfahren im Allgemeinen und 2008 durch Michelsen et al. [17] für die Signal-Modellierung. Michelsen stellt überdies das derzeit umfassendste Modell zur Beschreibung des zeitlichen LII-Signal-Verlaufs zur Verfügung [18]. Durch Liu [19] existiert zudem eine sehr gute Übersicht über die verschiedenen Wärmeleitungsmodelle zur Beschreibung der Wärmeleitung als Haupteinflussgröße auf die Partikelabkühlung bei Atmosphärendruck und Hochdruck. Einen aktuellen Überblick über den Stand der Technik geben Michelsen et al. [20].

Zur Bestimmung des Rußvolumenbruchs (f_v) beschrieb Melton bereits 1984 einen linearen Zusammenhang mit der LII-Signalintensität [1].

$$[1, 8] \quad S_{\text{LII}} = N_{v,p} d_p^{3+154 \text{ nm} / \lambda_{\text{det}}} \quad \text{Gleichung 2-1}$$

Hierbei ist $N_{v,p}$ die Partikelanzahldichte, d_p der Rußpartikel-Durchmesser und λ_{det} die Detek-tionswellenlänge.

Über die Jahre wurden diverse Zweifel und Schwächen dieser theoretischen Beschreibung offenbar (siehe z.B. [21]). Für quantitative Messungen ist eine Kombination mit einem weite-ren Messverfahren für mindestens einen Messpunkt notwendig. Als Vergleichsmessverfah-ren werden in der Regel Extinktionsmessungen verwendet (siehe Kapitel 3.4.2). Um diese Vergleichsmessungen obsolet zu machen, wurde 2005 von Snelling et al. das Verfahren des

„*Auto-Compensating LII*“ (AC-LII) vorgeschlagen [22], das eine Absolut-Kalibrierung der LII-Detektionseinheit in Bezug auf die spektrale Intensitätsverteilung nutzt um eine Konversionsfunktion für diese zu erstellen (siehe Kapitel 4.3.2). Als Eingangsparameter wird dann zusätzlich die Aufheiztemperatur der Rußpartikel benötigt.

Partikelgrößen können aus dem zeitlichen Verlauf des Signalabfalls (Partikel-Abkühlung) bestimmt werden. Hierbei finden zwei Strategien Anwendung: Zum einen die Bildung des Verhältnisses des LII-Signals bei zwei verschiedenen Zeiten nach dem Signalmaximum [23, 24]. Diese Methode ermöglicht das sogenannte „Size Imaging“, d.h. die Bestimmung der Partikelgröße, aufgelöst entlang von zwei räumlichen Dimensionen. Zum anderen kann für Punkt-Messungen [25, 26] die gesamte Abkühlkurve genutzt werden. In beiden Fällen müssen Annahmen über die Partikelgrößenverteilung (monodispers [25] oder polydispers [26]) getroffen werden. Zusätzlich werden Temperaturinformationen benötigt – auf welche Temperatur wurde das Partikel durch den Laser aufgeheizt und welche Temperatur besitzt das umgebende Gas?

Zur Bestimmung der Partikel-Aufheiztemperatur wird das Verfahren der Zwei-Farben-Pyrometrie benutzt. Dafür wird das LII-Signal bei zwei Wellenlängen [27] detektiert. Daraus kann nicht nur die Aufheiztemperatur sondern der gesamte Temperaturverlauf von Aufheizung und Abkühlung bestimmt werden – wenngleich letztere Methode einige Schwächen bei der Temperaturbestimmung hinter der Haupt-Rußzone hat. Diese besteht darin, dass das LII-Signal des Messorts mit abnehmender Intensität zunehmend stark von der Schwarzkörper-Strahlung der davorliegenden Haupt-Rußzone überlagert und verfälscht wird. Dies ist darin begründet, dass die Schwarzkörperstrahlung nach dem Stephan-Boltzmann-Gesetz zur vierten Potenz von der Temperatur abhängt und folglich eine heiße Rußzone verstärkt in der Lage ist, die dahinterliegenden Bereiche zu „überstrahlen“. In diesem Fall ist davon abzuraten, die Partikelgröße über die Funktionsanpassung (Fit) an die Pyrometrie-Temperaturkurve zu bestimmen, sondern besser das LII-Signal der kürzeren Wellenlänge zu fitten – mit der über Pyrometrie bestimmten Aufheiztemperatur und der Gastemperatur. Letztere ist in diesem Fall über eine andere Methode zu bestimmen.

Wenngleich LII in zahlreichen Anwendungen bei Atmosphärendruck eingesetzt wurde, so existieren doch nur wenige Bemühungen zur Umsetzung bei erhöhtem Druck. Auf der anderen Seite ist letztere besonders interessant, da viele Verbrennungstechnologien bei erhöhtem Druck stattfinden – wie beispielsweise (direkteinspritzende) Verbrennungsmotoren oder Gasturbinen. In Dieselmotoren wurden LII-Messungen bei Spitzendrücken von bis zu 70 bar durchgeführt [28-30]. Jedoch sind Verbrennungsmotoren Systeme mit stark variierenden Betriebsbedingungen und folglich nicht geeignet für grundlegende Untersuchungen von LII in Hochdruck-Anwendungen, da es nicht möglich ist, eindeutig von einer beobachteten Auswirkung auf deren Ursache zu schließen. Um LII quantitativ unter diesen Bedingungen anzuwenden, sind daher systematische Studien in stabilen, laminaren Flammen notwendig.

Bisher wurden einige wenige Studien bei diesen Bedingungen durchgeführt. Rußvolumenbrüche wurden in vorgemischten Ethen/Luft-Flammen bis 5 bar [31] und in nicht-vorgemischten Methan/Luft-Flammen bis 25 bar [32] durchgeführt. Effektive Partikeldurchmesser wurden in nicht-vorgemischten Methan/Luft-Flammen bis 40 bar [33] bestimmt und

es wurde eine allgemeine Studie zu LII bei erhöhtem Druck an vorgemischten Ethen/Luft-Flammen bis 15 bar [34] umgesetzt. Abgesehen von der Arbeit von Hofmann [8, 9], auf die die vorliegende Arbeit aufbaut, erfolgte bis jetzt nur bei Atmosphärendruck ein systematischer Vergleich von durch LII bestimmten Partikelgrößen mit den Ergebnissen unabhängiger Messtechniken, wie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), z.B. [35, 36]. Eine (neben Hofmann) weitere vergleichbare Studie bei erhöhtem Druck, zur Validierung der Messmethode unter diesen Bedingungen, wurde bislang nicht durchgeführt.

Diese Lücke wird versucht durch diese Arbeit zu schließen. Die durchgeführten systematischen Untersuchungen können auch die Frage beantworten, welche der vielen verschiedenen Wärmeübertragungsmodelle am besten geeignet sind, um die LII-Abkühlkurven zu fitten und so die Partikelgrößen aus dem zeitlichen Signalverlauf zu bestimmen. Zusätzlich können sie eruieren, ob der von Melton [1] beschriebene (bei konstanter Detektionswellenlänge) lineare Zusammenhang zwischen der LII-Signalintensität und dem Rußvolumenbruch (f_v) auch bei erhöhtem Druck noch Gültigkeit besitzt.

2.2 Extinktionsmessungen

Extinktionsmessungen sind ein, entlang des Strahlwegs integrierendes, etabliertes Verfahren zur Rußdiagnostik [37]: im Detail zur Bestimmung des Rußvolumenbruchs (f_v). Innerhalb dieser Arbeit wurden sowohl eindimensionale (Hochdruck-Brenner, Laser) als auch zweidimensionale Extinktionsmessungen (Gülder-Brenner, Lampe) durchgeführt. Zweidimensionale Extinktionsmessungen wurden zuerst von Greenberg und Ku angewendet [38] und später von Snelling et al. verbessert [39], durch Verwendung einer Gasentladungs-Lampe anstelle eines Lasers, um die räumliche Auflösung zu verbessern. Arana et al. [40] untersuchte auf der anderen Seite weiter die Verwendung eines Lasers in der Durchführung von Extinktionsmessungen. Zur Verbesserung der Empfindlichkeit von 2D-Extinktionsmessungen, entwickelte Thomson et al. [37] das sog. diffuse 2D-Extinktionsverfahren, das Effekte der Strahlablenkung reduziert. Eine gebräuchliche Umsetzung von 2D-Extinktion ist es, einen gebündelten Lichtstrahl durch das Messvolumen zu führen, dessen Querschnittsfläche groß genug ist, um den kompletten Beobachtungs-Bereich abzudecken. Das Signal des abgeschwächten Strahls wird dann auf eine Kamera abgebildet, wobei jedes Pixel eine bestimmte Querschnittsfläche des Lichtstrahls aufzeichnet. Durch Korrigieren dieses Signals in Bezug auf Flammenleuchten und Inhomogenitäten im Lichtstrahl kann orts aufgelöste Extinktion über die volle zweidimensionale Fläche des zu messenden Bereichs detektiert werden. Extinktion als eine „Line-of-sight“-Messung ist nur für die Untersuchung von Flammen geeignet, die in der Richtung des Lichtstrahls homogen (hier Hochdruckbrenner) oder radial symmetrisch (hier Gülder-Brenner) sind. Für letztere wird eine Inversion [41] benötigt, um die „Line-of-sight“-Daten in radial aufgelöste Informationen umzurechnen.

Mit Verweis auf experimentelle Herausforderungen sind Extinktionsmessungen bei erhöhtem Druck selten, da Flammen mit einer spezifischen Geometrie benötigt werden, die gut definierte homogene Rußzonen bieten. Ausnahmen sind die Arbeiten von Stahlberg [42] und Heidemann [43], mit winkel-aufgelösten Streulicht-Messungen in Kombination mit Extinktion

in vorgemischten Ethen/Luft-Flammen bis 5 bar und (am selben Brenner) Extinktions- und Streulichtmessungen in Kombination mit TEM-Messungen bis 70 bar.

In der vorliegenden Arbeit wird Extinktion am Hochdruckbrenner verwendet, um eine Vergleichsgröße für den LII-Rußvolumenbruch zu erhalten. Hierzu werden jedoch vorab am Gülder-Brenner die Rußvolumenbrüche von LII und Extinktion bei verschiedenen Extinktionswellenlängen untersucht, um die Vergleichbarkeit beider Methoden zu verifizieren und ggf. Bedingungen für die Extinktions-Messungen am Hochdruckbrenner zu definieren. Während die Ergebnisse von Extinktionsmessungen oft als Rußkonzentrationen beschrieben werden – und für viele Anwendungsfälle verwendet werden, um die mit LII gemessene Ruß-Konzentration zu kalibrieren [7] – repräsentieren sie in Wirklichkeit Absorption und Streuung sowohl von Ruß als auch dessen Vorläufern. Deshalb wurden Studien über die Wellenlängenabhängigkeit von Extinktions-Signalen [44-47] durchgeführt, um Variationen in der Absorption und Streuung zu untersuchen. Vergleich von LII und Extinktionsmessungen

In der Literatur wurden verschiedene Vergleiche der Rußvolumenbrüche aus Extinktion und LII durchgeführt [43, 48, 49]. LII detektiert ausschließlich hochoverhitzbaren Ruß – Extinktion zusätzlich dessen Vorläufer. Messungen dieser Rußvorläufer helfen, die Prozesse der Rußbildung zu verstehen können aber auch die Störungen in optischen In-situ-Messungen hervorrufen, die das Ziel haben, hochschmelzenden Ruß zu detektieren. Zum Lokalisieren der Rußvorläufer wurden mehrere optische In-situ-Techniken verwendet (weitere Literatur siehe Kapitel 3.1.1, „Entstehung von Rußpartikeln“). Die jüngste Arbeit, die sich mit der wellenlängenabhängigen Absorption von Rußvorläufern beschäftigt, stammt von Bejaoui et al. [50] und kam zu dem Ergebnis, dass 680 nm die (scheinbar) größte Wellenlänge ist, für die ein Fluoreszenz-Spektrum gemessen werden konnte.

Da Moleküle jedoch Strahlung absorbieren können, ohne anschließend zu fluoreszieren (strahlungslose Relaxation), ist nicht auszuschließen, dass noch bei Wellenlängen über 680 nm Absorptionen an Rußvorläufern stattfinden. Als Folge daraus wird in dieser Arbeit gezielt die Absorption bei verschiedenen Extinktionswellenlängen untersucht und mit der aus dem LII-Signal berechneten Absorption verglichen.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Rußpartikel

Rußpartikel sind ein Nebenprodukt der unvollständigen Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen unter Sauerstoffmangel (fette Verbrennung). Je nach eingesetztem Brennstoff variiert die Zusammensetzung des entstehenden Rußes und damit der Kohlenstoffanteil sowie der Anteil organischer Verbindungen, wie z.B. PAHs (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe). Zum Teil spricht man bei sehr unreinen Brennstoffen auch davon, dass der Ruß Asche (d.h. anorganische Bestandteile) enthält [51], wobei die richtige Bezeichnung hier eher ist, dass Ruß mit Asche vermischt vorliegt.

Bei Verbrennungsprozessen ist die Entstehung von Ruß im Allgemeinen ein unerwünschter Prozess, da er auf einer unvollständigen Reaktion der Edukte basiert und somit ein Teil deren chemischer Energie nicht in Wärme umgewandelt wird. Zudem bergen Rußpartikel ein gesundheitliches Risiko [52, 53] und deshalb ist ihre Emission in die Atmosphäre stark reglementiert [2-6].

Im Gegensatz dazu ist Ruß jedoch auch ein wichtiges industrielles Produkt. Seine Anwendung [54] liegt traditionell in der Reifen- und Gummiherstellung, aber auch in der Produktion von Kunststoffen, dem Verbessern der Leitfähigkeit isolierender Materialien und der Herstellung von Beschichtungen (Pigmentierung, Ableitfähigkeit, UV-Schutz). Und schließlich wird Ruß auch als Farbstoff in Tonern und Druckertinte eingesetzt. Um sich von dem schlechten Image ausgestoßener Rußpartikel und ihren Reglementierungen abzugrenzen, wird der industriell produzierte Ruß von den Herstellern als „Carbon Black“ bezeichnet. Der Begriff beschreibt ein industrielles Produkt mit spezifischen physikalischen und chemischen Eigenschaften, das zu über 97% aus elementarem Kohlenstoff besteht [51, 55]. Die Kohlenstoff-Primärpartikel sind dabei häufig in traubenförmigen Clustern (engl.: aciniform) angeordnet. Der Anteil organischer Komponenten, wie PAHs, ist sehr klein und kann nicht durch Wasser oder Körperflüssigkeiten herausgelöst werden. Damit können sie nicht biologisch wirksam werden, was bedeutet, dass bei Kontakt keine organischen Verbindungen über die Haut, die Schleimhäute oder die Lungen aufgenommen werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Forschung an Ruß aus unvollständiger Verbrennung. Untersuchungen am Industrieprodukt „Carbon Black“ sind nicht Gegenstand dieser Arbeit.

3.1.1 Entstehung von Rußpartikeln

Um die Bildung von Rußpartikeln zu verstehen, benötigt man Informationen über die chemischen Umformungen von Kohlenwasserstoffen, über die Bildung der Zwischenprodukte bis hin zum Ruß. Abbildung 1 zeigt einen schematischen Überblick über die Stufen der Rußbildung und die im Rahmen dieser Arbeit getroffenen Definitionen. Letztere stehen im Einklang mit [56].

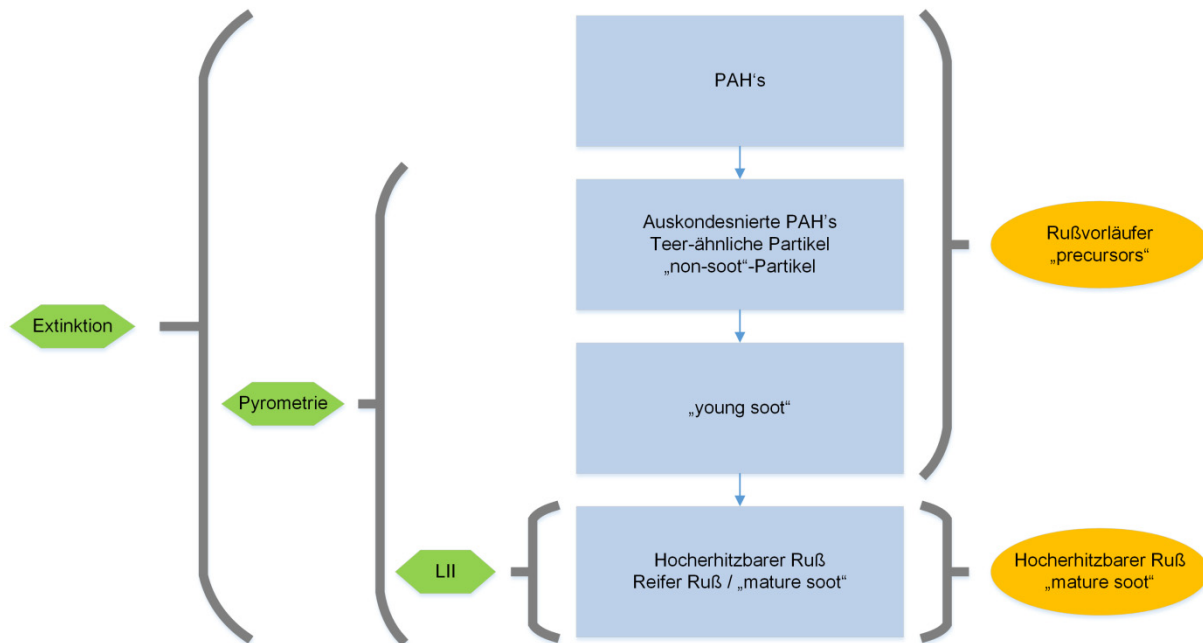


Abbildung 1: Überblick über die Definitionen der Rußbildung – Blaue Rechtecke in der Mitte repräsentieren die Stufen der Rußbildung, Orangene Ellipsen rechts beschreiben die Nomenklatur von Ruß und Ruß-Vorläufern im Rahmen dieser Arbeit – grüne Hexagone zeigen die in dieser Arbeit untersuchten diagnostischen Methoden und welche Stufen der Rußbildung sie detektieren können [56].

PAHs sind polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, die berührungslos durch laserinduzierte Fluoreszenz (LIF, Detektion eines Atoms oder Moleküls über deren spontane Emission nach Laser-Anregung) im UV und im sichtbaren Bereich detektiert werden können [57-65]. Oder sie werden über laserinduzierte Inkandescenz (siehe 3.4.1) bei zwei verschiedenen Anregungswellenlängen [66] gemessen. Hierbei wird der Effekt genutzt, dass bei der kürzeren Anregungswellenlänge das LII-Signal durch ein LIF-Signal überlagert wird. Das Signal, das durch die längere Anregungswellenlänge hervorgerufen wird, besteht hingegen nur aus dem LII-Signal. Durch Subtraktion beider Signale, wird das LII-Signal im Ergebnis eliminiert und es bleibt nur das LIF-Signal der PAHs übrig.

Diese Methoden sind in der Lage, PAHs qualitativ zu detektieren, können sie aber nicht anhand der Emissionsspektren molekül-spezifisch identifizieren. Mit der spektral aufgelösten Detektion der PAH-Fluoreszenz ist jedoch eine semi-quantitative Beschreibung möglich – über den Ansatz, dass die Größe der detektierten PAHs mit der Wellenlänge ihrer Fluoreszenz korreliert [67-69]. Weiterhin wurden zur quantitativen Bestimmung von PAHs Ex-situ-Messungen in Form von Photoionisation (PI) und Jet-cooled-LIF (JC-LIF) durchgeführt. Diese Methoden sind ausführlich in dem Übersichtsartikel von Desgroux et al. [70] beschrieben.

Bei der Photoionisation werden die PAHs mittels einer geeigneten Strahlungsquelle ionisiert (typische Ionisierungsenergien von PAHs liegen bei 6–9 eV) und anschließend durch Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF-MS) analysiert [71]. JC-LIF basiert auf der Extraktion der zu untersuchenden Spezies aus einer laminaren Flamme durch eine axial ausgerichtete Mikrosonde [72-74]. Nach der Probenahme aus der Flamme wird die extrahierte Strömung durch Freistrahlexpansion bei einem Druck von 0,1 Pa auf ca. 90 K abkühlt. Der Laserstrahl ist dabei direkt auf den Freistrahler gerichtet, um die abgekühlten PAHs anzuregen. Unter den „Jet-cooled“-Bedingungen wird das LIF-Signal aufgrund der tiefen Temperaturen unabhängig von Quenching und es können diskrete Übergänge in den Energieniveaus angeregt werden. Dadurch können verschiedene PAHs unterschieden werden und das LIF-Signal kann (über eine interne Kalibrierung) in eine absolute Konzentration umgerechnet werden.

Die Bildung von Teer-ähnlichen Partikeln bis hin zu „young soot“ wurde detailliert von Wang und Öktem [75, 76] untersucht und 2011 in einem Übersichtsartikel [77] zusammengefasst. Unter „mature soot“ versteht man schließlich hochschmelzenden Ruß, der auf Temperaturen von bis zu über 4000 K aufgeheizt werden kann.

Rußpartikel wachsen nach der Primärpartikelbildung an ihrer Oberfläche weiter, indem sich Rußvorläufer anlagern und dort zu Ruß weiterreagieren (Oberflächenwachstum) und/oder sie kombinieren zu größeren Partikeln. Diesen Vorgang bezeichnet man als Koagulation. Im Anschluss sind die größeren Partikel in der Lage, sich aneinander anzulagern und auf diese Weise zum Teil lange und verzweigte Ketten zu bilden [78]. Dieser Vorgang wird, abhängig von der Stärke der Verkettung, als Agglomeration oder Aggregation bezeichnet. Im weiteren Verlauf können die Partikel durch Oxidation jedoch auch wieder Masse verlieren.

Je nach eingesetztem Messverfahren sind Primärpartikel oder Aggregate sichtbar. Durch Kombination verschiedener Messverfahren ist es auch möglich, beide Messgrößen zu bestimmen und ggf. auf diese Weise zu bestimmen, aus wie vielen Primärpartikeln sich ein Aggregat zusammensetzt. Dies wird weitergehend in Kapitel 3.2 diskutiert.

3.1.2 Rußpartikelemissionen und Grenzwerte

Seit 1987 bzw. 1997 wird vom US-Institut „United States Environmental Protection Agency“ (US EPA) die Rußpartikel-Emission im Rahmen der „National Ambient Air Quality Standards“ (NAAQS) in zwei Größenklassen unterteilt [5, 6]: PM₁₀ bzw. PM_{2,5}. PM₁₀ repräsentiert Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von kleiner gleich 10 µm – PM_{2,5} analog dazu kleiner gleich 2,5 µm. Nach der DIN EN 481 [2] wird weiterhin eine Einteilung in Ultrafeine Partikel (UP) für Partikel kleiner gleich 1 µm und kleiner gleich 100 nm vorgenommen.

Seit 2005 sind für PM₁₀ Grenzwerte innerhalb der EU definiert (Richtlinien 99/30/EG und 2008/50/EG) [3]. Ab dem Jahr 2015 sind zudem über die Richtlinie 2008/50/EG [3] Grenzwerte für PM_{2,5} innerhalb der EU vorgeschrieben – immerhin 18 Jahre nach der ersten Begrenzung in den USA. Diese EU-Richtlinien sind zugleich Vorlage für die rechtliche Grundlage der Partikelemissionen in der Bundesrepublik Deutschland. Ein Vergleich in Tabelle 3-1 zeigt die aktuellen Unterschiede zwischen US-amerikanischem und europäischem Rechtsstandard verglichen mit der Empfehlung der Weltgesundheitsorganisation WHO [79].

	Jahresmittel / Tagesmittel in $\mu\text{g} / \text{m}^3$ (Jahr gibt jeweils Gültigkeitsbeginn des Grenzwerts an)		
Organisation	NAAQS [5, 6] – 2012	EU [3]	WHO [79] – 2005
PM 10	– / 150	40 / 50 ⁽²⁰⁰⁵⁾	20 / 50
PM 2,5	12 / 35	25 / – ⁽²⁰¹⁵⁾ 20 / – ⁽²⁰²⁰⁾	10 / 25

Tabelle 3-1: Vergleich der Emissionsgrenzwerte für PM 10 und PM 2,5

Das Bundesumweltamt [80] führt seit 1995 Statistik über die Emissionen innerhalb der BRD. Wenngleich diese Statistiken auf Hochrechnungen beruhen, die stets ihre Grenzen und Unvollständigkeiten haben, so sind sie doch in der Lage, Trends wiederzugeben. Abbildung 2 zeigt, dass sich Partikelemissionen für die betrachteten Größenklassen PM 10 und PM 2,5 über den Beobachtungszeitraum von 18 Jahren um ca. 30% verringerten. Es wird jedoch in der Fachwelt vielfach davon ausgegangen, dass die ausgestoßenen Rußpartikel bzw. die Agglomerate lediglich kleiner wurden und somit teilweise unter die Nachweisgrenze der Kontrollmessungen fielen. Leider sind jedoch insbesondere kleine Partikel gesundheitskritisch [52, 53], da sie in die Alveolen (Lungenbläschen) gelangen können. Auch aus diesem Grund wird die Entwicklung optischer Partikeldiagnostik wie LII weiter vorangetrieben, um alle Größenklassen ausgestoßener Partikel erfassen zu können und damit auch die Einhaltung der Grenzwerte besser kontrollieren zu können [81].

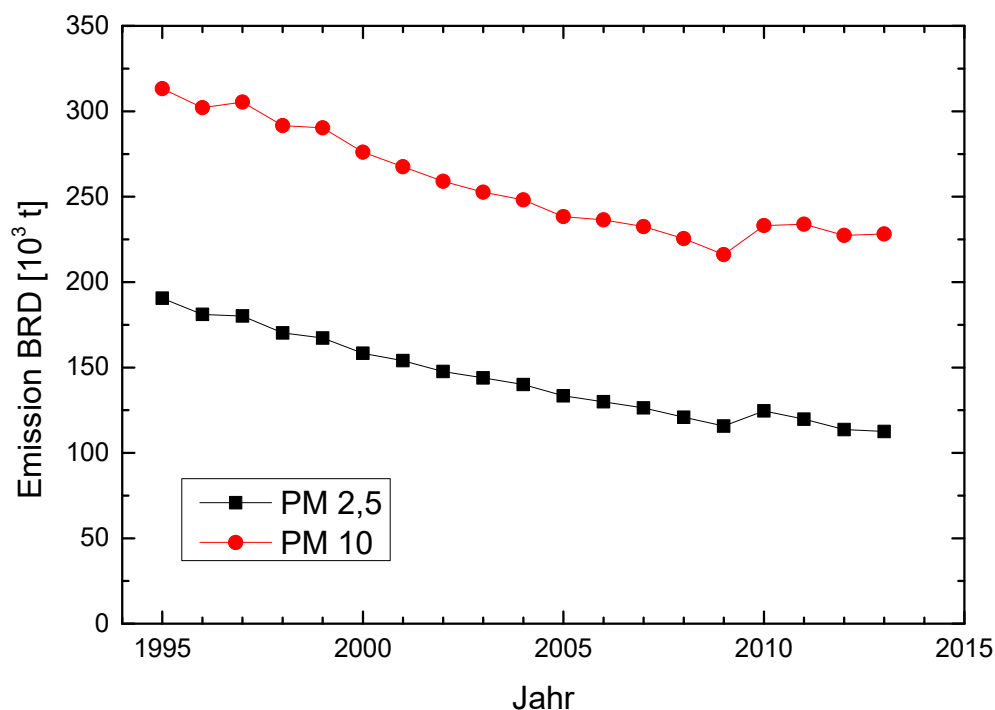


Abbildung 2: Partikelemissionen in Deutschland von 1995 bis 2013, getrennt nach Größenklassen [80].

Im Bereich der Kfz-Partikelemissionen wurden die Grenzwerte im EU-Raum in den letzten Jahren deutlich verschärft [4]. Dem Umstand, dass direkt einspritzende Benzinmotoren in nicht unerheblichem Maße Partikel emittieren können, wurde in den letzten beiden Abgasnormen (Euro 5b und 6) ebenfalls Rechnung getragen. Die Grenzwerte, die im Rahmen der Abgasnormen Euro 1 bis 6 festgelegt wurden, sind in Tabelle 3-2 gegenübergestellt.

	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Euro 5a	Euro 5b	Euro 6
Erstzulassung	1993	1997	2001	2006	2011	2013	2015
PM, Diesel [mg/km]	180	80 / 100*	50	25	5	4,5	4,5
PM, Benzin [mg/km]						4,5*	4,5*
PN, Diesel [1/km]	–	–	–	–	–	6×10^{11}	6×10^{11}
PN, Benzin [1/km]							6×10^{11}

Tabelle 3-2: Grenzwerte für Kfz-Partikelemissionen in der Europäischen Union [4], PM: Partikelmasse, PN: Partikelanzahl, * kennzeichnet direkteinspritzende Motoren.

Die Messung der Partikelmasse (PM) erfolgt mit der vorgeschriebenen gravimetrischen Methode [82]. Dabei wird der verdünnte Abgasstrom über Filter geleitet und die Beladung der Filter über Mikrogramm-Waagen bestimmt. Wie bereits erwähnt, wird auch hier davon ausgegangen, dass sich die Partikelemissionen über die Jahre der Entwicklung zu kleineren Partikeln verschoben haben, sodass sie zum Teil unterhalb der Nachweisgrenze des Messverfahrens liegen. Da das vorgeschriebene Messverfahren zudem integrierend in Bezug auf die Partikelmasse und damit auch auf die Partikelgröße ist, werden die freigesetzten Mengen noch immer als Gesamtmasse reglementiert, was der Größenabhängigkeit der Gesundheitsgefahren durch die Partikel nicht entspricht [52, 53, 81]. Wenn die Regulierungsbehörden diesem zentralen Zusammenhang Bedeutung beimessen und sie die Emissionen der Fahrzeuge nach Partikelgröße reglementierten, werden größsensensitive Messmethoden benötigt um das zu leisten, was die aktuell vorgeschriebene gravimetrische Methode nicht leisten kann – eine Bestimmung der Partikelmasse oder -konzentration, aufgelöst nach der Partikelgröße.

Die in dieser Arbeit untersuchte Methode der laserinduzierten Inkandescenz (LII) ist dabei bestens geeignet, sich als Standardmessmethode für diese Nachweise zu etablieren.

3.2 Messgrößen für Rußpartikel

Die in dieser Arbeit durch LII, Extinktion und TEM bestimmten Messgrößen sind Partikeldurchmesser und Rußvolumenbruch. Bei der Untersuchung von Rußpartikeln können jedoch eine Reihe weiterer verschiedener Messgrößen direkt oder indirekt bestimmt werden.

Partikelmasse (Gravimetrie) m_p / kg

Die Bestimmung der Partikelmasse erfolgt über ein Abscheiden am Filter und dessen Auswiegen.

Partikeldichte ρ_p / kg m⁻³

Die Partikeldichte beschreibt das Verhältnis von Partikelmasse m_p zu Partikelvolumen V_p . Sie wird u.a. für die Bilanzierung einer Partikelaufladung oder -abkühlung benötigt, da die innere Energie mit der Masse des Partikels korreliert, die Wärmeübertragungsprozesse jedoch mit dessen Geometrie.

Partikelquerschnitt $A_{\text{quer}, p}$ / m²

Der Partikelquerschnitt ist die Querschnittsfläche, die der Betrachter oder der Detektor aus einem bestimmten Betrachtungswinkel auf das Messobjekt erblickt bzw. auf die einfallendes Licht trifft und abgeschwächt wird. Die Schattenwurf-Methode ist ebenso eine Funktion dieser Messgröße wie die Absorption eines einfallenden Laserstrahls.

Partikeloberfläche $A_{O, p}$ / m²

Prozesse, die von der Partikeloberfläche abhängen sind z.B. Wärmeübertragungsprozesse oder die Reaktivität. Die Partikeloberfläche ist so auch Teil der Messgröße der laserinduzierten Inkandescenz, da die betrachtete zeitliche Partikelabkühlung vom Volumen (innere Energie) und der Oberfläche (Wärmeübertragung) abhängt.

Partikelvolumen V_p / m³

Methoden, die sich einer Bilanzierung der thermischen Energie des Partikels bedienen (Aufheizung und Abkühlung), haben u.a. das Volumen als Messgröße.

Partikeldurchmesser d_p / m

Beim Partikeldurchmesser unterscheidet man zwischen dem geometrischen, dem aerodynamischen und dem Mobilitätsdurchmesser. Die letzteren beiden sind Äquivalenzdurchmesser für eine Kugel, die in ruhendem Gas gleich schnell fällt wie das betrachtete Partikel bzw. für eine Kugel, die die gleiche Mobilität besitzt, wie das beobachtete Teilchen.

Der geometrische Durchmesser wird oft ebenfalls aus einem, hier geometrischen, Äquivalenzansatz bestimmt. Die Berechnung erfolgt dann für eine Kugel, die die gleiche Querschnittsfläche $A_{\text{quer}, p}$, die gleiche Oberfläche $A_{O, p}$ oder das gleiche Volumen V_p hat, wie das betrachtete Partikel.

Primärpartikeldurchmesser d_p / m

Ein Primärpartikel ist ein einzelnes (meist kugelförmiges) Partikel innerhalb eines Konglomerats oder Aggregats.

Rußvolumenbruch f_V / ppm

Der Rußvolumenbruch beschreibt den volumetrischen Anteil des Rußes in einem Gesamtvolumen. Messmethoden wie Extinktion oder laserinduzierte Inkandeszenz korrelieren mit dem Rußvolumenbruch.

Aggregationsgrad N_{Aggr} / –

Der Aggregationsgrad gibt die (mittlere) Anzahl der Primärpartikel in einem Aggregat an. Er lässt sich beispielsweise mit mikroskopischen Verfahren bestimmen (Auszählen) oder auch mittels der winkelaufgelösten Streulichtmessung, unter Zuhilfenahme des Rußvolumenbruchs f_V und der fraktalen Dimension D_f [42].

Partikelanzahldichte $N_{V,p}$ / –

Die Anzahl der Partikel (je nach Messverfahren Primärpartikel oder Morphologie-unabhängig) in einem Messvolumen kann direkt (z.B. über Aufladung) oder über die Kombination zweier Techniken bestimmt werden – beispielsweise aus der kombinierten Information von Rußvolumenbruch und Partikelgröße.

Trübung / Extinktionskoeffizient K_e / m^{-1}

Wird Licht durch ein mit Partikeln beladenes Volumen gestrahlt, wird das durchgehende Licht an den Partikeln durch Absorption und Streuung abgeschwächt. Der kombinierte Effekt von Absorption und Streuung wird als Extinktion bezeichnet. Der Extinktionskoeffizient K_e beschreibt zugleich die Trübung des Lichtdurchgangs durch ein mit Partikeln beladenes Gas.

Fraktale Dimension D_f / –

Die fraktale Dimension ist das Maß für die Ausdehnung des Partikels bzw. des Aggregats im dreidimensionalen Raum. $D_f = 1$ repräsentiert die Ausdehnung in nur einer räumlichen Dimension (gerade Kette von Primärpartikeln), $D_f = 2$ eine zweidimensionale Fläche und $D_f = 3$ eine volumetrische Struktur, die eine Ausdehnung in alle drei räumlichen Dimensionen besitzt.

In der Praxis wird häufig eine Kombination verschiedener Messverfahren eingesetzt, um die Nachteile der verschiedenen Methoden zu kompensieren. Sind z.B. Partikelmasse, -dichte und fraktale Dimension bekannt, lassen sich die übrigen geometrischen Größen aus deren Kombination berechnen.

In Fachkreisen wird vereinfachend in Bezug auf Partikel von deren „Größe“ gesprochen. Je nachdem, welches Messverfahren eingesetzt wird, ist jedoch von völlig unterschiedlichen Messgrößen die Rede. So ist, um den Extremfall zu betrachten, der Aggregatdurchmesser d_{Aggr} sehr verschieden vom Durchmesser eines Primärpartikels d_p . Im Falle des in dieser Arbeit angewandten Messverfahrens der laserinduzierten Inkandeszenz, ist sogar die fraktale Dimension D_f des Aggregats entscheidend dafür, ob der Primärpartikeldurchmesser d_p , der Aggregatdurchmesser d_{Aggr} oder ein Mischwert beider Größen bestimmt wird. Dies ist im Detail in Kapitel 3.4.1 beschrieben.

3.3 Knudsen-Bereiche

Sowohl das in dieser Arbeit angewandte Verfahren der laserinduzierten Inkandescenz (LII) als auch die als Vergleichsverfahren ausgewählte thermophoretische Probenahme sind stark davon abhängig, wie die Rußpartikel mit ihrer Gasumgebung wechselwirken.

Diese Wechselwirkung zwischen Partikeln und ihrer umgebenden Gasphase ist abhängig vom Verhältnis ihres Radius zur mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle, zwischen denen sie sich bewegen [19, 83, 84].

Die sehr gebräuchliche Definition der mittleren freien Weglänge λ_g eines Gases ist in Form des Harte-Kugel-Modells [84] (Kap. 1.1.3) definiert:

$$\lambda_{g-HB} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma_{\text{Stoß}}} \cdot \frac{k_B T_g}{p_g} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

Liu hat 2006 jedoch verschiedene Defizite von u.a. diesem Modell aufgezeigt [19] und statt dessen die Verwendung der Definition von McCoy und Cha [85] empfohlen:

$$\lambda_g = \frac{k_g}{f p} (\kappa - 1) \sqrt{\frac{\pi M_g T_g}{2 R_m}} \quad \text{Gleichung 3-2}$$

Die Wärmeleitfähigkeit des Gases k_g ist dabei temperaturabhängig und verläuft bei hohen Temperaturen als näherungsweise lineare Funktion der Temperatur [18],

$$k_g = A_0 + A_1 T_g \quad \text{Gleichung 3-3}$$

wobei A_0 und A_1 empirisch ermittelte Koeffizienten darstellen.

Die weiteren Variablen in Gleichung 3-2 sind der Isentropenexponent κ und der Euckenfaktor f (siehe [86], Kap. 11.8):

$$\kappa = \frac{c_{p,m}}{c_{v,m}} = \left(1 - \frac{R_m}{c_{p,m}} \right)^{-1} \quad \text{Gleichung 3-4}$$

$$f = \frac{9\kappa - 5}{4} \quad \text{Gleichung 3-5}$$

Die in Gleichung 3-4 benötigte molare isobare Wärmekapazität $c_{p,m}$ kann in ihrer Temperaturabhängigkeit in Form eines Polynom-Ansatzes beschrieben werden ([84] – Kap. 2.2.2):

$$c_{p,m} = a_{c,g} + b_{c,g} T_g + \frac{c_{c,g}}{T_g^2} \quad \text{Gleichung 3-6}$$

Für Stickstoff als Gasumgebung sind die aus der Literatur bestimmten Werte der Variablen und Koeffizienten in den voran genannten Gleichungen in Tabelle 3-3 dargestellt:

Variable / Koeffizient	Wert	Quelle
M_g	$28,013 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$	[84]
A_0	$1,0811 \times 10^{-4} \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$	[18]
A_1	$5,1519 \times 10^{-7} \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$	[18]
$a_{c,g}$	$28,58 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	[84]
$b_{c,g}$	$3,77 \times 10^{-3} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$	[84]
$c_{c,g}$	$-0,50 \times 10^5 \text{ J K mol}^{-1}$	[84]

Tabelle 3-3: Werte zur Bestimmung der mittleren freien Weglänge des Umgebungsgases

Die Knudsen-Zahl berechnet sich schließlich aus der charakteristischen Länge des Partikels (hier der Partikelradius r_p analog zu [19]) und der mittleren Weglänge λ_g der das Partikel umgebenden Gasmoleküle:

$$Kn = \frac{\lambda_g}{r_p} \quad \text{Gleichung 3-7}$$

Mit Hilfe der Knudsen-Zahl Kn werden drei Bereiche für die Wechselwirkung zwischen Partikeln und den umgebenden Gasmolekülen definiert [19]. Diese sind in Abbildung 3 schematisch gegenüber gestellt:

Im freimolekularen Bereich ($Kn > 10$) ist die mittlere freie Weglänge λ_g der Gasmoleküle deutlich größer als der Partikelradius r_p . Es gibt folglich einen weiten Bereich um die Partikel herum, in dem sich die Gasmoleküle frei bewegen können, ohne mit anderen Gasmolekülen zu kollidieren. Die Bewegung der Moleküle kann als ballistisch beschrieben werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass Gasmoleküle mit dem Partikel kollidieren ist aufgrund der kleinen Partikelgröße und der im Vergleich dazu großen mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle gering. Wenn dennoch eine effektive Partikel-Molekül-Kollision stattfindet, kann das Gasmolekül die aufgenommene Energie vom Partikel wegtragen, ohne von anderen Molekülen daran gehindert zu werden. [19]

Die Wärmeleitung im freimolekularen Regime ist folglich begrenzt durch die Molekül-Partikel-Kollisionsrate und die Wechselwirkung zwischen Partikeloberfläche und Gasphase. Die Wärmeleitung hängt linear vom Druck ab. [19]

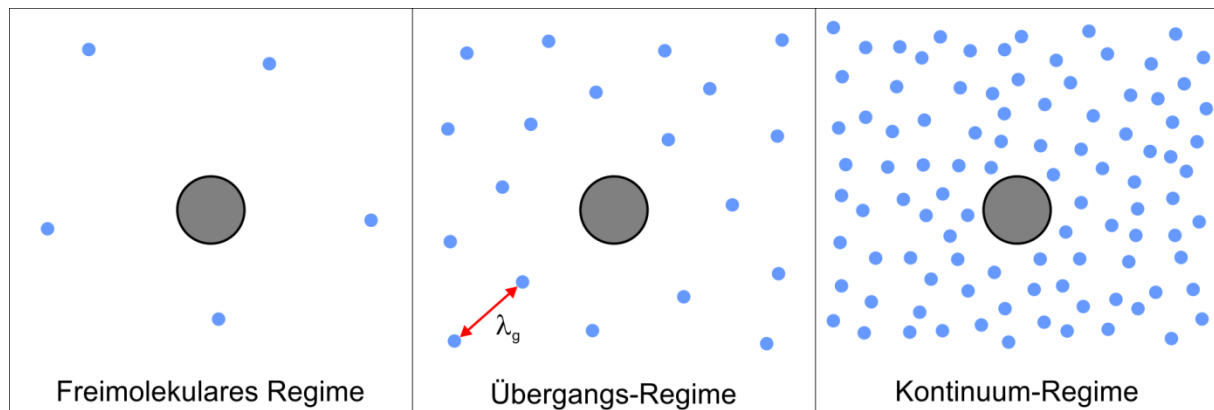


Abbildung 3: Knudsen-Regime mit der schematischen Gegenüberstellung von Partikelgröße und mittlerer freier Weglänge λ_g

Im Kontinuum-Regime ($Kn < 0,01$) ist die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle deutlich kleiner als der Partikelradius. Ein Gasmolekül kollidiert folglich mehrfach mit anderen Gasmolekülen, bevor eine Kollision mit dem Partikel stattfindet. Die Bewegung der Gasmoleküle ist nicht mehr ballistisch sondern vielmehr eine statistische (Brown'sche) Bewegung [19]. Durch die extrem hohe Molekül-Partikel-Kollisionsrate ist diese nicht länger die begrenzende Größe für die Wärmeleitung. Stattdessen ist die intermolekulare Kollisionsrate der limitierende Faktor. Sie beschreibt, wie ein Molekül durch andere daran gehindert wird, die aufgenommene Energie nach einem Stoß mit dem Partikel von diesem weg zu transportieren. Das Verhalten der Moleküle auf mikroskopischer Skala kann im Kontinuum-Regime vernachlässigt werden. Stattdessen wird die Wärmeleitung in diesem Regime durch die makroskopische Betrachtung des Fourier'schen Gesetzes zur Wärmeleitung bestimmt. Im Gegensatz zum freimolekularen Regime, ist die Wärmeleitung im Kontinuum-Regime in guter Näherung für die meisten Gase bis zu einem Druck von ca. 10 bar druckunabhängig [19].

Das Übergangs-Regime ($0,01 \leq Kn \leq 10$) beschreibt die Wechselwirkungen zwischen Partikeln und Gasumgebung für den Knudsen-Bereich zwischen Freimolekularem Regime und Kontinuum-Regime. Die Wärmeleitung ist in diesem Bereich sowohl bestimmt von der Molekül-Partikel-Kollisionsrate (und der Wechselwirkung zwischen Partikeloberfläche und Gasphase) als auch der intermolekularen Kollisionsrate. Die Gasdynamik kann in diesem Bereich durch das Konzept eines Zwei-Schicht-Modells beschrieben werden, das in Abbildung 4 schematisch dargestellt ist. [19]

Die innere Schicht mit der Temperatur T_δ umgibt das Partikel mit der Temperatur T_p . Dieser Bereich wird als kollisionsfrei (freimolekular) betrachtet. Die Dicke δ der inneren Schicht liegt in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge λ_g der Gasmoleküle. Diese innere Schicht ist in der Literatur auch als Langmuir-Schicht oder Knudsen-Schicht bekannt. Sie existiert auch im freimolekularen Regime und im Kontinuums-Regime. Jedoch ist sie in erstem sehr groß und in letzterem sehr klein im Vergleich zum Partikelradius. Der Bereich um die innere Schicht kann als Kontinuums-Bereich mit der Gastemperatur T_g betrachtet werden. Durch dieses Modell existiert eine Diskontinuität bzw. ein Temperatursprung zwischen Partikeloberfläche und Gas. [19]

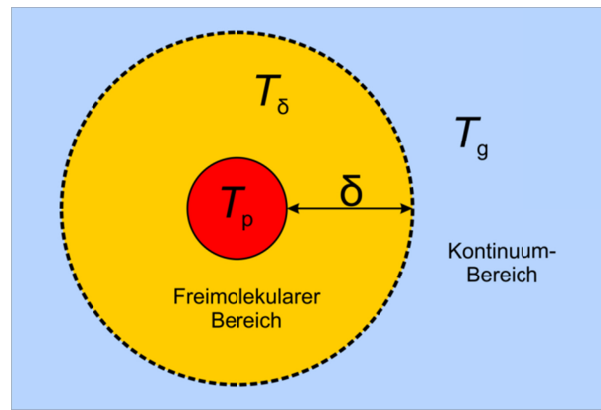


Abbildung 4: Zwei-Schicht-Modell (schematische Abbildung)

Typische Primärpartikel-Radien r_p von Ruß befinden sich im Bereich von 5–30 nm. Eine typische Gas-Temperatur von Flammen ist 1700 K. Abbildung 5 zeigt die Knudsen-Zahl in Abhängigkeit vom Druck für verschiedene Partikelgrößen:

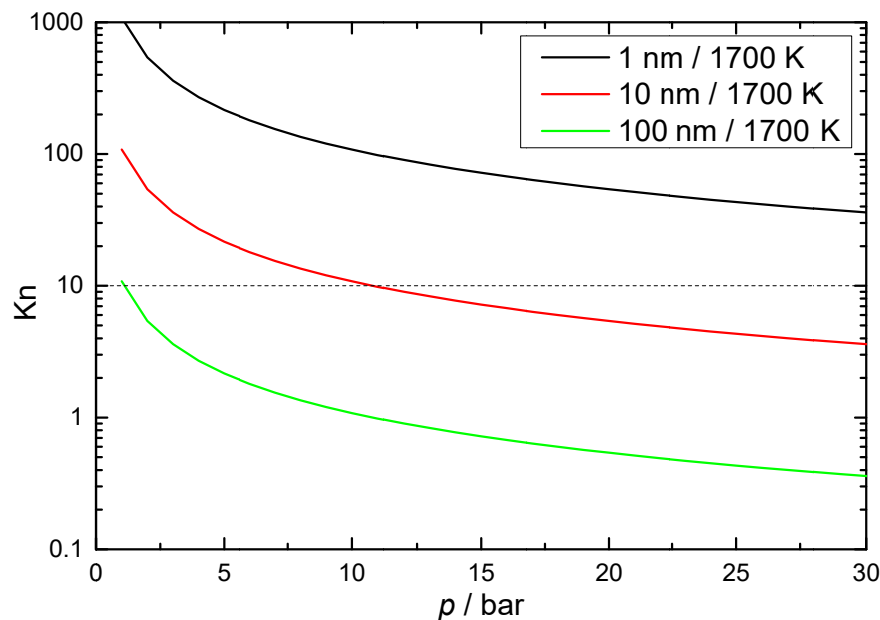


Abbildung 5: Verlauf der Knudsen-Zahl als Funktion des Druckes für drei Partikeldurchmesser (1, 10 und 100 nm), die gestrichelte Linie bei $Kn = 10$ kennzeichnet die Grenze zwischen freimolekularem Regime (oberhalb der Linie) und Übergangs-Regime (unterhalb)

Man erkennt anhand der schwarzen gestrichelten Linie den Übergang vom freimolekularen Regime in das Übergangs-Regime. Für Partikeldurchmesser von 10 nm liegt er bei ca. 10 bar (rote Kurve). Man sieht zudem, dass das Kontinuums-Regime nur für Anwendungen bei sehr hohem Druck und/oder sehr großen Partikelgrößen relevant ist. Die dargestellten Verläufe der Knudsen-Zahl kommen nicht in die Nähe des Kontinuums-Regimes ($Kn = 0,01$). Ein 100-nm-Partikel erreicht in der Umgebung von 1700 K erst bei ca. 1100 bar eine Knudsen-Zahl im Kontinuums-Regime. Bei einer Temperatur von 300 K (kaltes Abgas) wäre zumindest noch ein Druck von 140 bar nötig.

Die Berechnung der Wärmeleitung erfolgt für das freimolekulare Regime und das Kontinuums-Regime analytisch. Die Wärmeleitung des Übergangsbereichs liefert jedoch keine analy-

tische Lösung. Dies ist darin begründet, dass die Problemstellung durch die volle Boltzmann-Gleichung formuliert ist. Diese ist eine nichtlineare Integral-Differentialgleichung, deren mathematische Komplexität exakte analytisch geschlossene Lösungen ausschließt. Daher wurden über den Zeitraum der letzten vier Jahrzehnte Ansätze entwickelt, um die Wärmeleitung im Übergangs-Regime näherungsweise zu berechnen. [19]

3.4 Theorie der angewendeten Messverfahren

Im Rahmen dieser Arbeit werden vier Methoden zur Partikeldiagnostik angewendet, die sich bezüglich ihrer messbaren Größen komplementieren oder ergänzen. Diese sind:

1. **Zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandeszenz (TiRe-LII)**
zur Bestimmung von Partikelgröße d_p und Rußvolumenbruch f_v
2. **Laser-Extinktion**
zur Bestimmung des Rußvolumenbruchs f_v als Vergleichsmessung zu LII
3. **Thermophoretische Probenahme und Auswertung mit Elektronenmikroskopie (TEM)**
zur Bestimmung der Partikelgröße d_p als Vergleichsmessung zu LII
4. **Spektral aufgelöste Pyrometrie**
zur Bestimmung der Temperaturverteilung in der Rußzone als Eingangsgröße für LII

3.4.1 Zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandeszenz (TiRe-LII)

Die Theorie der zeitaufgelösten laserinduzierten Inkandeszenz (TiRe-LII) ist zu weiten Teilen aus den Dissertationen von Kock [87] und Hofmann [8] zusammengefasst und an geeigneten Stellen mit weiterer Literatur ergänzt und ggf. korrigiert.

Laserinduzierte Inkandeszenz (LII) beschreibt die Aufheizung eines Partikels durch einen energiereichen Laserpuls und die (partielle) Detektion der Wärmestrahlung des aufgeheizten Partikels. Die zeitlich aufgelöste Detektion dieser Strahlung wird als zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandeszenz (TiRe-LII) [13, 24, 88] bezeichnet, englisch: "Time-Resolved Laser-Induced Incandescence". Die Detektion bei zwei Wellenlängen (2C-TiRe-LII) ermöglicht zugleich die Bestimmung der maximalen Aufheiztemperatur der Rußpartikel, die neben der Gastemperatur nötig ist, um die Partikelgröße aus der zeitlich variablen Signalintensität zu errechnen.

Laserinduzierte Inkandeszenz (LII) wird für die In-situ-Messung von volumetrischer Rußkonzentration und Partikelgröße genutzt [7]. Der Rußvolumenbruch (f_v) lässt sich aus dem Signalmaximum nach der Laseraufheizung bestimmen [12]. Der Signalabfall infolge der Abkühlung der Partikel nach der Laseraufheizung ist wiederum eine Funktion der Partikelgröße.

Intuitiv ergibt sich die Tatsache, dass bei gleicher Aufheiztemperatur kleinere Partikel schneller abkühlen als große. Der physikalische Hintergrund ist das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche. Das Volumen eines Partikels wirkt sich linear auf dessen innere Energie aus, die Oberfläche dagegen linear auf die Wärmeabgabe. Wird ein Partikel größer, steigt sein Volumen und damit seine innere Energie zur dritten Potenz, die Oberfläche und mit ihr die Wär-

meübertragungsprozesse jedoch nur zur zweiten. Folglich benötigen große Partikel mehr Zeit als kleine, um ihre innere Energie bis zum thermischen Gleichgewicht an die Umgebung abzugeben. Über diesen Umstand lässt sich aus der zeitlich aufgelösten Detektion der Wärmestrahlung des aufgeheizten Partikels seine Größe bestimmen. Je länger die Abkühlzeit, desto größer das Partikel (unter der Annahme gleichen Drucks und gleicher Aufheiz- und Gastemperaturen).

Neben dem reinen zeitaufgelösten LII-Signal sind weitere Informationen zur Bestimmung der Partikelgröße nötig:

- Thermodynamische Eigenschaften der Partikel
 - Dichte ρ_p
 - Wärmekapazität c_p
 - Aufheiztemperatur des Partikels T_p oder die Energiedichte des Laserpulses zusammen mit dem Absorptionsgrad der Partikel
- Thermodynamische Eigenschaften der Gasumgebung
 - Druck p
 - Temperatur T_g
- Dispersionsgrad der Partikel (Größenverteilung mono- oder polydispers)
- Aggregationsgrad

Diese Einflussgrößen werden in der Folge näher beschrieben sowie ihr Zusammenwirken zu einer physikalisch-mathematischen Beziehung zur Bestimmung des Primärpartikeldurchmessers d_p .

Die betrachteten Prozesse sind bezogen auf die Partikel abhängig von Volumen und Oberfläche. Zur Bestimmung der Primärpartikelgröße (Größe eines einzelnen Partikels ohne Agglomeration oder Aggregation) werden die Primärpartikel als ideale Kugeln angenommen.

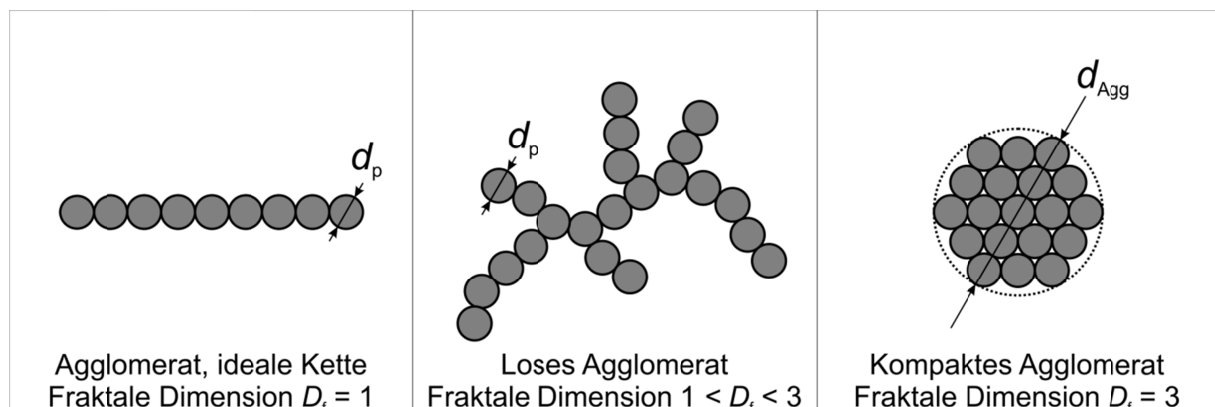


Abbildung 6: Einfluss der fraktalen Dimension auf den durch TiRe-LII bestimmten Partikeldurchmesser

In Abbildung 6 wird deutlich, welchen Einfluss die fraktale Dimension eines Agglomerats auf die durch das TiRe-LII-Verfahren bestimmte Partikelgröße hat. Im Fall eines kompakten Agglomerats würde nicht die Primärpartikelgröße d_p gemessen, sondern der Durchmesser des Aggregats d_{Agg} . Bis zu einer fraktalen Dimension von 1,5 bis 1,8 stimmt die durch TiRe-LII gemessene Partikelgröße gut mit der Primärpartikelgröße d_p überein [89, 90].

3.4.1.1 Energie- und Massenbilanz des TiRe-LII-Verfahrens

Die physikalische Beschreibung des zeitlich aufgelösten LII-Signals basiert in den meisten Fällen auf der Energie- und Massenbilanz. Diese ist in Abbildung 7 beschrieben und umfasst die Aufheizung des Partikels durch den Laserpuls, die zugehörige Änderung der inneren Energie des Partikels sowie die Abkühlung durch Wärmeleitung, Strahlung und Verdampfung. Letztere ändert auch die Masse des Partikels und damit dessen Größe.

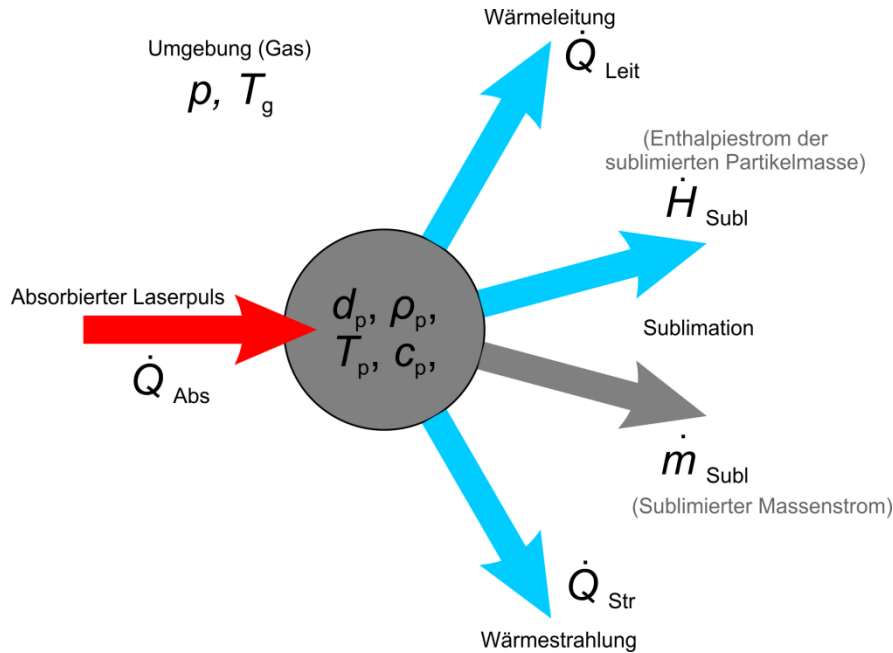


Abbildung 7: Energie- und Massenbilanz der laserinduzierten Inkandeszenz (Systemgrenze verläuft um das feste Partikel herum)

Die Energiebilanz kann geschrieben werden zu:

$$\frac{dH_{\text{Int}}}{dt} = \dot{Q}_{\text{Abs}} - \dot{Q}_{\text{Leit}} - \dot{Q}_{\text{Str}} - \dot{H}_{\text{Subl}} \quad \text{Gleichung 3-8}$$

Dabei ist dH_{Int}/dt die zeitliche Änderung der Enthalpie des Partikels. Auf der rechten Seite der Energiebilanz beschreibt \dot{Q}_{Abs} den pro Zeiteinheit absorbierten Anteil der Laserenergie und \dot{Q}_{Leit} , \dot{H}_{Subl} und \dot{Q}_{Str} die durch Wärmeleitung (Leit), Sublimation (Subl) und Wärmestrahlung (Str) abgegebenen Wärme- bzw. Enthalpieströme. \dot{H}_{Subl} beschreibt dabei den Enthalpiestrom der vom Partikel für die Sublimation aufgebracht werden muss. Dieser ist das Produkt des Massenstroms des sublimierten Materials \dot{m}_{Subl} bei dessen spezifischer Enthalpie h_{Subl} . Weitere Prozesse wie Sintern (*annealing*) oder Oxidation sind im Modell von Michelsen [18] beschrieben, wurden jedoch bei dem in dieser Arbeit verwendeten Modell nicht berücksichtigt. Verluste infolge eines Übergangs von fester zu flüssiger Phase (Schmelzenthalpie) wurden ebenfalls nicht berücksichtigt, da Kohlenstoff für Drücke unterhalb von 100 bar keine Flüssigphase besitzt sondern sublimiert [84]. Konvektion wird nicht berücksichtigt, da die Partikel sich in einem kinematischen Gleichgewicht mit ihrer Gasumgebung befinden. Eine freie Konvektion aufgrund des Temperaturgradienten zwischen dem aufgeheizten Partikel

und der Gasumgebung wird sich aufgrund der kurzen Zeitskala und der Partikelgröße nicht ausbilden.

Ist die Energiedichte des Lasers ausreichend groß, kommt es zur partiellen Sublimation des Partikels. Die zugehörige Massenbilanz ist beschrieben durch:

$$\frac{dm_p}{dt} = -\dot{m}_{\text{Subl}} \quad \text{Gleichung 3-9}$$

Dabei ist m_p die Partikelmasse, t die Zeit und \dot{m}_{Subl} der sublimierte Massenstrom. Zur Beschreibung des Partikelvolumens wird die Masse mit Hilfe der Dichte von Ruß $\rho_{\text{Ruß}}$ ersetzt und aufgrund der zu Anfang formulierten Annahme kugelförmiger Partikel, wird das Partikelvolumen direkt über den Partikeldurchmesser d_p ausgedrückt.

$$\frac{dm_p}{dt} = \rho_p \frac{dV_p}{dt} = \rho_p \frac{dV_p}{dd_p} \frac{dd_p}{dt} = \rho_p \frac{\pi d_p^2}{2} \frac{dd_p}{dt} \quad \text{Gleichung 3-10}$$

$$\frac{dd_p}{dt} = \frac{2}{\rho_p \pi d_p^2} (-\dot{m}_{\text{Subl}}) \quad \text{Gleichung 3-11}$$

Gleichung 3-8 und Gleichung 3-11 bilden zusammen ein gekoppeltes Differentialgleichungssystem erster Ordnung. Es beinhaltet die Partikeltemperatur und den Partikeldurchmesser, jeweils als Funktion der Zeit. Die Partikeltemperatur wird über das Planck'sche Strahlungsgesetz in das LII-Signal umgerechnet. Die Lösung des Differentialgleichungssystems erfolgt numerisch. [8]

Die einzelnen Komponenten des physikalischen Modells werden im Folgenden präzise beschrieben.

Enthalpie bzw. innere Energie des Partikels $\frac{dH_{\text{Int}}}{dt}$ bzw. $\frac{dU_{\text{Int}}}{dt}$

Die Enthalpie des Partikels ist definiert durch dessen Masse (m_p), Wärmekapazität ($c_{p, \text{Ruß}}$) und Temperatur (T_p). Unter Annahme eines kugelförmigen Partikels kann sie beschrieben werden zu:

$$c_{p, \text{Ruß}} = \frac{dh_{\text{Int}}}{dT_p} = \frac{dh_{\text{Int}}}{dt} \frac{dt}{dT_p} \quad \text{Gleichung 3-12}$$

$$\frac{dh_{\text{Int}}}{dt} = c_{p, \text{Ruß}} \frac{dT_p}{dt}$$

bzw. für die nicht massenspezifische Darstellung:

$$\begin{aligned}
\frac{dH_{\text{Int}}}{dt} &= \frac{d(m_p h_{\text{Int}})}{dt} \\
&= m_p \frac{dh_{\text{Int}}}{dt} + h_{\text{Int}} \frac{dm_p}{dt} \\
&= m_p \frac{du_{\text{Int}}}{dt} - \dot{m}_{\text{Subl}} h_{\text{Int}}
\end{aligned}
\tag{Gleichung 3-13}$$

Da das feste Partikel keine Volumenarbeit verrichten kann, kann die Enthalpie des festen Partikels (dh_{Int}/dt) direkt mit der inneren Energie (du_{Int}/dt) gleichgesetzt werden. Weiterhin kürzt sich der Ausdruck am Ende der Gleichung 3-13 mit dem letzten Term auf der rechten Seite von Gleichung 3-8 ($-\dot{m}_{\text{Subl}} h_{\text{Int}}$), da dies die Enthalpie der sublimierenden Partikelmasse beschreibt (die Systemgrenze wurde um das feste Partikelgezogen – 1. Hauptsatz der Thermodynamik). Das Ergebnis in der Energiebilanz ist identisch mit dem in der Literatur verwendeten Ausdruck (siehe Gleichung 22 in [91]).

Damit folgt:

$$\begin{aligned}
m_p \frac{du_{\text{Int}}}{dt} &= m_p c_{p, \text{Ruß}} \frac{dT_p}{dt} \\
&= \rho_{\text{Ruß}} \frac{\pi}{6} d_p^3 c_{p, \text{Ruß}} \frac{dT_p}{dt}
\end{aligned}
\tag{Gleichung 3-14}$$

Hierbei ist d_p der Partikeldurchmesser, $\rho_{\text{Ruß}}$ die Dichte von Ruß und $c_{p, \text{Ruß}}$ die spezifische isobare Wärmekapazität von Ruß. Diese wird im Rahmen des verwendeten Programms durch die folgende empirische Gleichung beschrieben:

$$c_{p, \text{Ruß}} = a_{c, \text{Ruß}} + b_{c, \text{Ruß}} T_p + c_{c, \text{Ruß}} T_p^{-2} \tag{Gleichung 3-15}$$

Dabei sind $a_{c, \text{Ruß}}$, $b_{c, \text{Ruß}}$ und $c_{c, \text{Ruß}}$ Konstanten, die von Kock [30] bestimmt wurden. Dafür wurde Gleichung 3-15 an die in den JANAF-Tafeln [92] verfügbaren tabellarischen Daten für Kohlenstoff angepasst.

In dem verwendeten Programm LIISim [93] sind diese Koeffizienten in molarer Form hinterlegt. Dabei wurden die Daten von Kock [30] mit Hilfe der molaren Masse von Kohlenstoff M_C umgerechnet. Diese Werte sind in Tabelle 3-4 zusammengefasst.

Variable / Koeffizient	Wert	Quelle
$\rho_{\text{Ruß}}$	1860 kg m ⁻³	[30]
M_{C}	12,011·10 ⁻³ kg mol ⁻¹	[94]
$a_{\text{c, Ruß}}$	1878 J kg ⁻¹ K ⁻¹	[30]
$b_{\text{c, Ruß}}$	0,1082 J kg ⁻¹ K ⁻²	[30]
$c_{\text{c, Ruß}}$	-1,5149·10 ⁸ J kg ⁻¹ K	[30]

Tabelle 3-4: Thermodynamische Daten für Ruß [8]

Diese Beschreibung der inneren Energie weicht von der Beschreibung in wenigen Publikationen von Hofmann und Kock [8, 30, 87, 93] ab, wonach das Differential in Gleichung 3-14 über $c_{p, \text{Ruß}}$ und T_p gebildet wurde. Dies wurde 2007 von Liu richtiggestellt [91] und ist in der Publikation von Hofmann aus dem Jahr 2008 [9] bereits korrigiert. In diesem Zusammenhang wurde es auch in dem hier verwendeten, von Hofmann programmierten, Auswertungsprogramm LIISim [93] richtiggestellt.

Laser-Absorption \dot{Q}_{Abs} [8]

Die Absorption der Laserenergie ist durch das zeitliche Intensitätsprofil $F(t)$ des Lasers und dem Absorptionsquerschnitt C_{Abs} des Partikels gegeben.

$$\dot{Q}_{\text{Abs}} = C_{\text{Abs}} F(t) \quad \text{Gleichung 3-16}$$

Im verwendeten Berechnungsprogramm LIISim wird das zeitliche Intensitätsprofil $F(t)$ des Lasers als Gauß-förmig mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 7 ns angenommen – als einen für Nd:YAG-Laser typischen Wert. Es können jedoch auch experimentell bestimmte Profile verwendet werden. Das orts aufgelöste Intensitätsprofil wird als homogen angenommen („Top-hat“-Profil). [8]

Für Partikel, die im sichtbaren Spektralbereich innerhalb des Rayleigh-Regimes [95, 96] liegen ($\pi d_p / \lambda_{\text{Laser}} < 0,3$), kann der Emissionsgrad ε_p wie folgt beschrieben werden:

$$\varepsilon_p = \frac{4\pi d_p}{\lambda_{\text{Laser}}} E(m) \quad \text{Gleichung 3-17}$$

Der Absorptionsquerschnitt C_{Abs} eines kugelförmigen Partikels wird dann analog dazu wie folgt ausgedrückt [96]:

$$C_{\text{Abs}} = \frac{\pi}{4} d_p^2 \varepsilon_p = \frac{\pi^2 d_p^3}{\lambda_{\text{Laser}}} E(m) \quad \text{Gleichung 3-18}$$

Dabei ist λ_{Laser} die Wellenlänge des Anregungslasers und $E(m)$ die Absorptionsfunktion des komplexen Brechungsindex $m = n - ik$:

$$E(m) = \text{Im} \left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right] = \frac{6nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2} \quad \text{Gleichung 3-19}$$

Die Absorptionsfunktion $E(m)$ von Ruß ist bereits seit mehreren Jahrzehnten Gegenstand der Forschung [7]. Im Rahmen dieser Arbeit wird der in der Literatur angegebene Wert von 0,4 für die Laserwellenlänge von 1064 nm angenommen [35].

Wärmeleitung \dot{Q}_{Leit} [19]

Die Wärmeleitung beschreibt die Übertragung von thermischer Energie von der Partikeloberfläche an die auftreffenden Gasmoleküle. Es wird dabei angenommen, dass die Wärmeleitung innerhalb des Partikels vernachlässigt werden kann, da sie sehr schnell im Vergleich zur Wärmeübertragung an das Gas stattfindet.

Die Wärmeleitung ist abhängig von der Art der Wechselwirkung zwischen Partikel und der umgebenden Gasphase. Diese ist durch die Knudsen-Zahl beschrieben (siehe Kap. 3.3).

Freimolekulares Regime $\dot{Q}_{\text{Leit-FM}}$

Eine stringente Definition der Wärmeleitung im freimolekularen Bereich stammt von Filippov und Rosner [97]:

$$\dot{Q}_{\text{Leit-FM}} = \alpha \pi d_p^2 \frac{p_g \bar{c}}{8} \frac{\kappa^* + 1}{\kappa^* - 1} \left(\frac{T_p}{T_g} - 1 \right) \quad \text{Gleichung 3-20}$$

Hierbei ist α der thermische Akkommodationskoeffizient und gibt die Güte des Energietransfers bei einem Stoß zwischen Partikel und seiner Gasumgebung an. Weiterhin ist d_p der Partikeldurchmesser, p_g der Gasdruck, κ^* der mittlere Isentropenexponent und \bar{c} die mittlere thermische Geschwindigkeit der Gasmoleküle:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8 R_m T_g}{\pi M_g}} \quad \text{Gleichung 3-21}$$

Der mittlere Isentropenexponent κ^* ist ferner definiert als:

$$\frac{1}{\kappa^* - 1} = \frac{1}{T_p - T_g} \int_{T_g}^{T_p} \frac{1}{\kappa - 1} dT \quad \text{Gleichung 3-22}$$

Dabei ist κ jedoch temperaturabhängig, weil er das Verhältnis von spezifischer isobarer Wärmekapazität und spezifischer isochorer Wärmekapazität beschreibt, die ihrerseits temperaturabhängig sind. Liu [19] wies darauf hin, dass für eine große Temperaturdifferenz zwischen Partikel und Gas der mittlere Isentropenexponent genutzt werden sollte, da sonst die Wärmeleitung unterschätzt wird. Ausnahmen bilden monoatomare Gase, deren Wärmekapazitäten nicht von der Temperatur abhängen.

Der thermische Akkommodationskoeffizient α wurde bereits von Knudsen [83] eingeführt. Er beschreibt den Anteil der transferierten Wärme bei einer Molekül-Partikel-Kollision. Vor der Kollision besitzt das Gasmolekül die Temperatur der Gasumgebung T_g . Ist $\alpha = 0$, so ändert sich die Temperatur des Gasmoleküls nicht – es wird keine Wärme vom Partikel auf das Gasmolekül übertragen. Ist $\alpha = 1$, erreicht das stoßende Molekül während der Interaktion mit dem Partikel das thermische Gleichgewicht und verlässt es entsprechend mit dessen Temperatur T_p .

Da der thermische Akkommodationskoeffizient α linear auf die Wärmeleitung wirkt (siehe Gleichung 3-20), besitzt er einen entsprechend großen Einfluss. Sein Wert schwankt stark in Abhängigkeit von der Gasumgebung. In der Literatur wurde häufig ein Wert von 0,3 benutzt [7], der auch in dieser Arbeit Anwendung findet.

Kontinuum-Regime $\dot{Q}_{\text{Leit-Cont}}$

Im Kontinuum-Regime ist die Wärmeleitung Diffusions-kontrolliert und die Molekül-Molekül-Kollisionsrate dominiert gegenüber der Molekül-Partikel-Kollision. Dennoch sind im Vergleich zur freimolekularen Wärmeleitung die Molekül-Partikel-Kollisionen und folglich die Wärmeleitung selbst stark erhöht.

Die Wärmeleitung kann nach Filippov und Rosner beschrieben werden zu:

$$\dot{Q}_{\text{Leit-Cont}} = 2\pi d_p \int_{T_g}^{T_p} k_g dT \quad \text{Gleichung 3-23}$$

Dieser Ausdruck sollte für große Temperaturdifferenzen zwischen Partikel und Gasumgebung benutzt werden. Dabei ist k_g die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit des Gases (siehe Gleichung 3-3). Für kleine Temperaturänderungen reduziert sich Gleichung 3-23 zur oft benutzten Form:

$$\dot{Q}_{\text{Leit-Cont}} = 2\pi d_p k_g (T_p - T_g) \quad \text{Gleichung 3-24}$$

In dieser Schreibweise kann Gleichung 3-23 geschrieben werden als

$$\dot{Q}_{\text{Leit-Cont}} = 2\pi d_p k_g^* (T_p - T_g), \quad \text{Gleichung 3-25}$$

wobei im Vergleich zu Gleichung 3-24 die thermische Leitfähigkeit k_g durch die mittlere thermische Leitfähigkeit k_g^* ersetzt ist:

$$k_g^* = \int_{T_g}^{T_p} \frac{k_g}{T_p - T_g} dT \quad \text{Gleichung 3-26}$$

Die Bedeutung der Benutzung der mittleren thermischen Leitfähigkeit k_g^* für die Bestimmung der Wärmeleitung im Kontinuum-Bereich wurde von Liu [19] herausgestellt.

Übergangs-Regime – McCoy und Cha $\dot{Q}_{\text{Leit-Üb-McCoy}}$

Eine oft verwendete Beschreibung der Wärmeleitung im Übergangsbereich erfolgte durch Melton [1] und basiert auf der Arbeit von McCoy und Cha [85].

$$\dot{Q}_{\text{Leit-Üb-McCoy}} = \frac{2k_g \pi d_p^2 (T_p - T_g)}{d_p + G\lambda_g} \quad \text{Gleichung 3-27}$$

unter Benutzung der Gleichung 3-2 für λ_g . Der Faktor G ist definiert als:

$$G = \frac{8f}{\alpha(\kappa + 1)} \quad \text{Gleichung 3-28}$$

mit Gleichung 3-5 für den Euckenfaktor f .

Übergangs-Regime – Fuchs $\dot{Q}_{\text{Leit-Üb-Fuchs}}$

Fuchs' Ansatz basiert auf dem in Kapitel 3.3 für den Übergangsbereich beschriebenen Zwei-Schicht-Modell (vgl. Abbildung 4). Die zentrale Frage bei Fuchs' Ansatz dreht sich dabei um die Dicke der inneren Schicht und deren Temperatur.

Im Inneren der Kugel ist die Wärmeleitung freimolekular

$$\dot{Q}_{\text{Leit-Üb-Fuchs-Innen}} = \alpha \pi d_p^2 \frac{p_g \bar{c}}{8} \frac{\kappa^* + 1}{\kappa^* - 1} \left(\frac{T_p}{T_\delta} - 1 \right) \quad \text{Gleichung 3-29}$$

Wobei T_δ die Temperatur innerhalb der inneren Schicht ist. Außerhalb der inneren Schicht folgt die Wärmeleitung dem Kontinuum-Modell

$$\dot{Q}_{\text{Leit-Üb-Fuchs-Außen}} = 2\pi \left(d_p + 2\delta \right) \int_{T_\delta}^{T_p} k_g dT \quad \text{Gleichung 3-30}$$

wobei δ die Dicke der inneren Schicht ist.

Da an der Grenzfläche die Beträge beider Wärmeleitungen identisch sein müssen, können Sie kombiniert und anschließend numerisch gelöst werden, um δ und T_δ zu bestimmen.

Sublimation $\dot{m}_{\text{Subl}} \Delta h_{\text{Subl}}$ [8]

Der Wärmeverlust infolge von Sublimation wird repräsentiert durch

$$-\dot{m}_{\text{Subl}} \Delta h_{\text{Subl}} = \frac{\Delta h_{\text{m, Subl}}}{M_v} \frac{dm_p}{dt} \quad \text{Gleichung 3-31}$$

Wobei $\Delta h_{\text{m, Subl}}$ die molare Sublimationsenthalpie, M_v die mittlere molare Masse der gasförmigen Kohlenstoff-Spezies und m_p die Masse des Rußpartikels ist. Dabei ist:

$$\begin{aligned} -\dot{m}_{\text{Subl}} &= \frac{dm_p}{dt} = \rho_p \frac{dV_p}{dt} = \rho_p \frac{dV_p}{dd_p} \frac{dd_p}{dt} \\ &= \rho_p \frac{\pi d_p^2}{2} \frac{dd_p}{dt} \end{aligned} \quad \text{Gleichung 3-32}$$

und

$$\frac{dd_p}{dt} = \frac{2}{\rho_p \pi d_p^2} (-\dot{m}_{\text{Subl}}) \quad \text{Gleichung 3-33}$$

(siehe Gleichung 3-10 und Gleichung 3-11).

Der sublimierte Massenstrom \dot{m}_{Subl} ist dabei in die Ströme im freimolekularen Bereich N_{FM} und im Kontinuums-Bereich N_{Cont} aufgeteilt:

$$\dot{m}_{\text{Subl}} = \frac{\pi d_p^2 M_v}{N_A} \left(\frac{1}{N_{\text{FM}}} + \frac{1}{N_{\text{Cont}}} \right)^{-1} \quad \text{Gleichung 3-34}$$

wobei N_A die Avogadro-Konstante ist. N_{FM} und N_{Cont} sind nach [98] und [17] definiert als:

$$N_{\text{FM}} = \frac{\alpha_M p_v}{k_B T} \left(\frac{R_m T}{2\pi M_v} \right)^{0.5} \quad \text{Gleichung 3-35}$$

$$\begin{aligned}
 N_{\text{Cont}} &= \frac{f k_B T}{\sqrt{2\bar{\sigma}} p d_p} \cdot \frac{p_v}{k_B T} \left(\frac{R_m T}{2\pi M_v} \right)^{0,5} \\
 &= \frac{1}{\alpha_M} \frac{f k_B T_p}{\sqrt{2\bar{\sigma}} p d_p} N_{\text{FM}}
 \end{aligned}$$

Gleichung 3-36

bzw. in Kombination mit Gleichung 3-34 als:

$$\begin{aligned}
 \dot{m}_{\text{Subl}} &= \frac{\pi d_p^2 M_v}{R_m T} \alpha_M p_v \left(\frac{R_m T}{2\pi M_v} \right)^{0,5} \\
 &\quad \cdot \left(\frac{f k_B T_p}{\alpha_M \sqrt{2\bar{\sigma}} p d_p + f k_B T_p} \right)
 \end{aligned}$$

Gleichung 3-37

Der Term α_M beschreibt dabei den Sublimations-Koeffizienten, der Werte zwischen 0 und 1 annimmt und die Effizienz der Sublimation beschreibt. Üblicherweise wird er zu 1 gesetzt [8, 17], so auch im Rahmen dieser Arbeit. Die Variable p_v repräsentiert den Dampfdruck der verdampfenden Kohlenstoff-Spezies. Man sieht in Gleichung 3-37, dass für $[\alpha_M \sqrt{2\bar{\sigma}} p d_p] \ll [f k_B T_p]$ sich der Ausdruck der in [17] beschriebenen allgemeinen Form der Literatur annähert:

$$\dot{m}_{\text{Subl}} = \frac{\pi d_p^2 M_v}{R_m T} \alpha_M p_v \left(\frac{R_m T}{2\pi M_v} \right)^{0,5}$$

Gleichung 3-38

wobei der letzte Term in den Klammern von Gleichung 3-37 gleich 1 wird.

Zur Lösung von Gleichung 3-37 wurden die Werte für p_v , M_v und ΔH_v an die Ausdrücke von Leider et al. [99] angepasst [21]. Diese berücksichtigen den Umstand, dass in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedene Spezies aus dem Ruß-Partikel sublimieren und folglich auch der Dampfdruck p_v , die Verdampfungsenthalpie ΔH_v und auch die molare Masse der dampfförmigen Spezies M_v und ihr Stoßquerschnitt $\bar{\sigma}$ sich mit der Temperatur ändert:

$$p_v = \exp \left(\sum_{i=0}^5 p_i T_p^i \right)$$

Gleichung 3-39

$$M_v = \sum_{i=0}^5 m_i T_p^i$$

Gleichung 3-40

$$\Delta H_{\text{Subl}} = \sum_{i=0}^5 h_i T_p^i$$

Gleichung 3-41

$$\bar{\sigma} = \sum_{i=0}^5 \sigma_i M_v^i$$

Gleichung 3-42

Die zugehörigen Koeffizienten sind in Tabelle 3-5 zusammengefasst:

i	p_i	m_i	h_i	σ_i
0	-111.44	0.017179	205398	1.8×10^{-19}
1	0.090558	6.8654×10^{-7}	736.6	-1.8574×10^{-17}
2	-2.7637×10^{-5}	2.9962×10^{-9}	-0.40713	1.40368×10^{-15}
3	4.1754×10^{-9}	-8.5954×10^{-13}	1.1992×10^{-4}	-2.5926×10^{-14}
4	-2.4875×10^{-13}	1.0486×10^{-16}	-1.7946×10^{-8}	2.07484×10^{-13}
5	0	0	1.0717×10^{-12}	-6.6673×10^{-13}

Tabelle 3-5: Koeffizienten der Polynom-Ansätze gemäß Gleichung 3-39 bis Gleichung 3-42 [8]

Strahlung \dot{Q}_{Str} [8]

Die Wärmestrahlung eines Rußpartikels wird aus dem Stefan-Boltzmann-Gesetz hergeleitet [100] und ist beschrieben als integrale Strahlung über den gesamten Wellenlängenbereich:

$$\dot{Q}_{\text{Str}} = \pi d_p^2 \varepsilon(T) \sigma_B (T_p^4 - T_g^4) \quad \text{Gleichung 3-43}$$

Hierbei ist σ_B die Stefan-Boltzmann-Konstante und $\varepsilon(T)$ der Gesamt-Emissionsgrad. Letzterer gibt das Verhältnis der emittierten Strahlung eines Körpers im Vergleich zu der eines schwarzen Körpers an. Er kann material- und temperaturabhängig Werte zwischen 0 (keine Emission von Strahlung) und 1 (schwarzer Körper) annehmen. Der Gesamt-Emissionsgrad beschreibt im Gegensatz zum spektralen Emissionsgrad die Emission für den gesamten Wellenlängenbereich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Gesamt-Emissionsgrad $\varepsilon(T)$ gleich 1 angenommen. Im Gegensatz zum spektralen Emissionsgrad bei einer bestimmten Wellenlänge, der im Rayleigh-Regime abhängig von der Partikelgröße ist (siehe Gleichung 3-17), beschreibt der Gesamt-Emissionsgrad die Emission über alle Wellenlängen. Der Gesamt-Emissionsgrad fließt hier lediglich in den Strahlungsterm in der Energiebilanz ein (siehe \dot{Q}_{Str} in Gleichung 3-44). Folglich ist ein möglicher Fehler in der Annahme $\varepsilon(T)$ gleich 1 auf diesen Term beschränkt. Ruß ist zwar kein perfekter schwarzer Strahler, jedoch ist der Anteil der Wärmestrahlung als Abkühlprozess insbesondere im Vergleich zur Wärmeleitung sehr gering (vgl. [8], Kap. 2.2.7 und Kap. 3.3 sowie [87], Abb. 2.2). Wärmeleitung wird mit steigendem Druck beschleunigt, da die Moleküldichte in der Gasumgebung erhöht ist – im Vergleich dazu ist die Wärmestrahlung (für Drücke größer gleich Atmosphärendruck) von der Gasumgebung unabhängig.

Kombination zum Gesamtsignal [8]

Durch Einsetzen von Gleichung 3-14 und Gleichung 3-15 in Gleichung 3-8 erhält man:

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{\dot{Q}_{\text{Abs}} - \dot{Q}_{\text{Leit}} - \dot{Q}_{\text{Subl}} - \dot{Q}_{\text{Str}}}{\underbrace{\rho_{\text{Ruß}} \frac{\pi}{6} d_p^3}_{V_p} \underbrace{(a_{c,\text{Ruß}} + b_{c,\text{Ruß}} T_p + c_{c,\text{Ruß}} T_p^{-2})}_{c_{p,\text{Ruß}}}} \quad \text{Gleichung 3-44}$$

$$\frac{dd_p}{dt} = \frac{2}{\rho_p \pi d_p^2} \frac{-\pi d_p^2 M_v}{R_m T} \alpha_M p_v \left(\frac{R_m T}{2\pi M_v} \right)^{0,5} \quad \text{Gleichung 3-45}$$

Diese stimmt exakt mit dem erhaltenen Ausdruck in [91] (Gleichung 23) überein und unterscheidet sich erneut von den Definitionen von Hofmann und Kock [8, 30, 87, 93]. In der Publikation von Hofmann aus dem Jahr 2008 [9] wurde dieser Fehler bereits korrigiert und in diesem Zusammenhang auch in dem hier verwendeten, von Hofmann programmierten, Auswertungsprogramm LIISim [93] richtiggestellt. Die Terme, durch die sich beide Ausdrücke unterscheiden, repräsentieren Verdampfungsterme. Da in den Arbeiten von Hofmann und Kock jedoch ausschließlich niedrige Laser-Energien zur Aufheizung verwendet wurden und folglich kaum Verdampfung eintrat, ist der Fehler, der sich aus dem überholten Ausdruck ergibt, vernachlässigbar klein. Folglich steht einer Vergleichbarkeit der Datensätze dieser Quellen aus dieser Sicht nichts im Wege.

Es sei an dieser Stelle auch darauf hingewiesen, dass in der Veröffentlichung [101] des Autors, die große Teile der in dieser Arbeit dargelegten Ergebnisse publiziert, der überholte und damit falsche Ausdruck für das Gesamtsignal angegeben wurde – in Bezug auf die Vorarbeiten von Hofmann, auf die diese Veröffentlichung aufbaute. Die Auswertungen fußen jedoch auf der korrekten theoretischen Darstellung, siehe Gleichung 3-44.

3.4.2 Extinktion

Dieses Kapitel ist inhaltlich identisch mit Inhalten einer eigenen Veröffentlichung (Erstautorenschaft) in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift (peer-reviewed) [56].

Extinktion ist der kombinierte physikalische Effekt von Absorption und Streuung. Hinzu kommt, dass je nach Wellenlänge die Absorption nicht nur durch Rußpartikel (*mature soot* / *refractory soot*) erzeugt wird. Stattdessen erfolgt die Absorption zusätzlich durch Rußvorläufer wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) [57-66], deren Kondensate, teerartige und Nicht-Ruß-Partikel sowie so genanntem jungem Ruß, der nicht aufheizfähig ist [75-77] (Abbildung 1). In der Literatur wird jedoch davon ausgegangen, dass sich der Einfluss der Rußvorläufer auf die Absorption beschränkt und Lichtstreuung lediglich durch die Rußpartikel erfolgt [102].

Im Rahmen dieser Arbeit werden kombinierte Messungen mittels Extinktion gezeigt – zum einen an der nicht-vorgemischten Flamme eines Gülder-Brenners und zum anderen an der

Vormischflamme eines Hochdruckbrenners. Die Messungen am Hochdruckbrenner wurden dabei bewusst so durchgeführt, dass durch die Extinktion ausschließlich der Ruß und nicht dessen Vorläufer bestimmt wurden, um so die direkte Vergleichbarkeit zu den LII-Messungen herstellen zu können. Im Falle der Messungen an der nicht-vorgemischten Flamme des Gülder-Brenners wurden jedoch (wissentlich) sowohl Ruß als auch dessen Vorläufer durch Extinktion detektiert, um den Einfluss der Vorläufer zu untersuchen. Die nachfolgenden Beschreibungen der Extinktion lassen sich folglich direkt auf die Messungen am Gülder-Brenner anwenden. Im Nachgang werden die Vereinfachungen dargestellt, die sich ergeben, wenn wie beim Hochdruckbrenner lediglich Rußpartikel die Extinktion hervorrufen.

3.4.2.1 Kombinierte Extinktion durch Ruß und Rußvorläufer

Zur allgemeinen Betrachtung der kombinierten Extinktion durch Rußpartikel und deren Vorläufer, werden zusätzliche Indizes gemäß Tabelle 3-6 eingeführt:

	Ruß	Vorläufer (engl. precursors)	Ruß + Vorläufer
Index	- kein Index -	„pre“	„+“
Extinktionskoeffizient / m^{-1}	$K_{e,\lambda}$	$K_{e,\lambda}^{\text{pre}}$	$K_{e,\lambda}^+$
Absorptionskoeffizient / m^{-1}	$K_{a,\lambda}$	$K_{a,\lambda}^{\text{pre}}$	$K_{a,\lambda}^+$
Volumetrische Konzentration bzw. Volumenbruch / ppm_V	f_V	f_V^{pre}	f_V^+

Tabelle 3-6: Vergleich der Indizes von Ruß und Vorläufern in Bezug auf die Messgrößen der Extinktion

Die Transmission τ_λ bei der Wellenlänge λ durch das mit Ruß und dessen Vorläufern beladene Volumen ist definiert als das reziproke Verhältnis zwischen einfallender $I_{\lambda,0}$ und transmittierter I_λ Strahlungsintensität. Es ist eine Exponentialfunktion des Wegintegrals des Extinktionskoeffizienten $K_{e,\lambda}^+$ entlang des Weges s durch das Medium

$$\tau_\lambda = \frac{I_\lambda}{I_{\lambda,0}} = \exp\left(-\int_0^L K_{e,\lambda}^+ ds\right), \quad \text{Gleichung 3-46}$$

wobei L die Länge des Pfades s ist. Im Falle radialer Symmetrie kann ein Inversionsalgorithmus [16, 41] genutzt werden, um die lokalen Werte der Extinktionskoeffizienten aus den entlang des Pfades integrierten Daten zu bestimmen. Für eine homogene Ruß-Konzentration entlang des Pfades s vereinfacht sich Gleichung 3-46 zu

$$K_{e,\lambda}^+ = \frac{1}{L} \ln\left(\frac{I_{\lambda,0}}{I_\lambda}\right) = \frac{1}{L} \ln\left(\frac{I_{\text{nicht-Ruß}}/I_{\text{korrr, nicht-Ruß}}}{I_{\text{Ruß}}/I_{\text{korrr, Ruß}}}\right), \quad \text{Gleichung 3-47}$$

wobei $I_{\text{Ruß}}$ und $I_{\text{nicht-Ruß}}$ die transmittierten Strahlungsintensitäten der rußenden und nicht-rußenden Flamme sind. Im Falle der Messungen am Gülder-Brenner wurde hier keine Flamme eingestellt und lediglich das Dunkel-Signal bestimmt [37]). I_{kor} beschreibt die jeweils zugehörige Intensität des einfallenden Strahls. Dieses Vorgehen ergibt einen Messwert für $K_{e,\lambda}^+$, der nur die absorbierenden und streuenden Spezies in der Flamme repräsentiert (Ruß und dessen Vorläufer). Der Absorptionskoeffizient $K_{a,\lambda}^+$ kann schließlich aus dem Extinktionskoeffizienten $K_{e,\lambda}^+$ mit der Korrektur für den Streuungsanteil berechnet werden:

$$K_{a,\lambda}^+ = \frac{K_{e,\lambda}}{1 + \rho_{\text{sa},\lambda}} + K_{a,\lambda}^{\text{pre}} \quad \text{Gleichung 3-48}$$

Das Streuungs-Absorptions-Verhältnis $\rho_{\text{sa},\lambda}$ beschreibt dabei das Verhältnis von Streuungs- zu Absorptionskoeffizient. In Gleichung 3-48 wird deutlich, dass lediglich die Extinktion der Rußpartikel in Bezug auf Streuung korrigiert wird, nicht jedoch die der Vorläufer. Wie vorab beschrieben, wird in der Literatur davon ausgegangen, dass sich der Einfluss der Rußvorläufer auf die Absorption beschränkt und Lichtstreuung lediglich durch die Rußpartikel erfolgt [102]. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass der Extinktions- und der Absorptionskoeffizient der Vorläufer gleich sind:

$$K_{a,\lambda}^{\text{pre}} = \frac{K_{e,\lambda}^{\text{pre}}}{1 + \underbrace{\rho_{\text{sa},\lambda}^{\text{pre}}}_{=0}} = K_{e,\lambda}^{\text{pre}} \quad \text{Gleichung 3-49}$$

Im Falle der Messungen am Gülder-Brenner wurde das Streuungs-Absorptions-Verhältnis aus den Vorarbeiten von Migliorini et al. [103] angewendet.

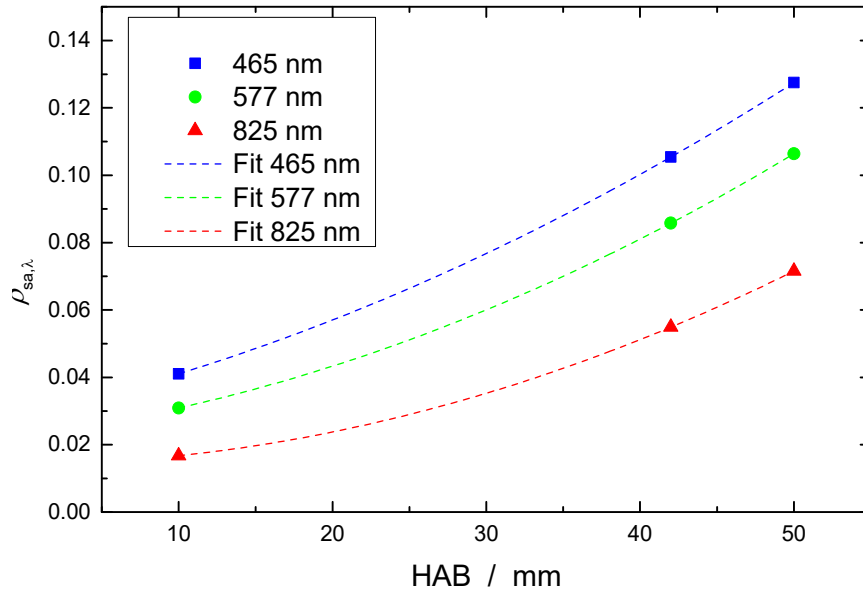


Abbildung 8: Verhältnis $\rho_{sa,\lambda}$ von Streuungs- und Absorptions-Koeffizient als Funktion der Höhe über dem Brenner (HAB) für die drei am Gülder-Brenner verwendeten Extinktionswellenlängen [103]. Gestrichelte Linien zeigen einen kubischen Fit im Bereich 10–50 mm HAB

Gleichung 3-48 lässt sich nicht analytisch auflösen, da der Extinktionskoeffizient des Rußes $K_{e,\lambda}$ und der Absorptionskoeffizient der Vorläufer $K_{a,\lambda}^{pre}$ nicht bekannt sind. Zum einen ist daher eine Messmethode erforderlich, die lediglich den Ruß misst: hier LII. Zweitens muss Gleichung 3-48 in der Folge iterativ gelöst werden. Im ersten Schritt wird angenommen, die Streuung erfolgt sowohl durch Ruß, als auch durch die Vorläufer:

$$\begin{aligned}
 \text{Schritt 1} \quad K_{a,\lambda}^+(1) &= \frac{K_{e,\lambda}^+}{1 + \rho_{sa,\lambda}} \\
 K_{a,\lambda}^{pre}(1) &= K_{a,\lambda}^+(1) - K_{a(LII)} \\
 K_{e,\lambda}(1) &= K_{e,\lambda}^+ - K_{e,\lambda}^{pre}(1) = K_{e,\lambda}^+ - K_{a,\lambda}^{pre}(1)
 \end{aligned}
 \tag{Gleichung 3-50}$$

Dabei wird in der zweiten Zeile der Absorptionskoeffizient verwendet, der sich aus dem durch LII bestimmten Rußvolumenbruch errechnen lässt (hier: $E(m) = 0,4$):

$$K_{a(LII)} = \frac{f_{V(LII)} 6\pi E(m)_\lambda}{\lambda}
 \tag{Gleichung 3-51}$$

Der so erhaltene Extinktionskoeffizient des Rußes $K_{e,\lambda}(i-1)$ lässt sich nun jeweils in dem folgenden Schritt i verwenden.

$$\begin{aligned}
 \text{Schritt 2 bis } j \quad K_{a,\lambda}^+(i) &= \frac{K_{e,\lambda}(i-1)}{1 + \rho_{sa,\lambda}} + K_{a,\lambda}^{pre}(i-1) \\
 K_{a,\lambda}^{pre}(i) &= K_{a,\lambda}^+(i) - K_{a(LII)} \\
 K_{e,\lambda}(i) &= K_{e,\lambda}^+ - K_{e,\lambda}^{pre}(i)
 \end{aligned}
 \tag{Gleichung 3-52}$$

Dies wird wiederholt, bis sich Konvergenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Schritten einstellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Konvergenzkriterium zu 1% festgelegt.

$$\frac{|K_{a,\lambda}^{\text{pre}}(i) - K_{a,\lambda}^{\text{pre}}(i-1)|}{K_{a,\lambda}^{\text{pre}}(i-1)} < 1\% \quad \text{Gleichung 3-53}$$

Mit dem so ermittelten Absorptionskoeffizienten $K_{a,\lambda}^+$ lässt sich der scheinbare Rußvolumenbruch f_v^+ ermitteln. „Scheinbar“ bezieht sich hierbei auf die Tatsache, dass die Absorption von Ruß und dessen Vorläufern genutzt wird, um die volumetrische Konzentration ausschließlich des Rußes zu berechnen. Dies führt entsprechend dazu, dass der scheinbare Rußvolumenbruch f_v^+ größer ist als der exakte (durch LII bestimmte) Rußvolumenbruch f_v .

$$f_v^+ = \frac{K_{a,\lambda}^+ \lambda}{6\pi E(m)_\lambda^+} \quad \text{Gleichung 3-54}$$

3.4.2.2 Bestimmung des Ruß-Reifegrads durch Kombination von Extinktion und LII

Die Differenz zwischen der Lichtabsorption durch Ruß und Rußvorläufer, bestimmt aus Extinktionsmessungen (Gleichung 3-48) und der Absorption des Rußes, berechnet aus LII-Messungen (Gleichung 3-51), beschreibt die Absorption, die ausschließlich durch die Rußvorläufer erfolgt. Im Rahmen dieser Arbeit folgt damit aus dem Extinktionssignal bei den drei detektierten Wellenlängen am Gülder-Brenner (465, 577 und 825 nm) die Absorption der Rußvorläufer $K_{a,\lambda}^{\text{pre}}$ spektralabhängig, wie in Gleichung 3-55 beschrieben:

$$K_{a,\lambda}^{\text{pre}} = K_{a,\lambda}^+ - K_{a,\lambda} \quad \text{Gleichung 3-55}$$

Das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten aus LII und Extinktion beschreibt folglich den Anteil der an der Absorption beteiligten Spezies, der dem reifen, hochohitzbaren Ruß zuzuordnen ist. Dieses Verhältnis wird hier als „soot maturity“ bzw. Ruß-Reifegrad bezeichnet, und gemäß Gleichung 3-56 als $R_{m,\lambda}$ bezeichnet:

$$R_{m,\lambda} = \frac{K_{a,\lambda}}{K_{a,\lambda}^+} \quad \text{Gleichung 3-56}$$

Aus Gründen der Konsistenz zwischen den Daten aus 2D-Extinktion und LII, wird $E(m)_\lambda$ über alle Messungen als wellenlängen-unabhängig mit einem Wert von 0,4 angenommen [35]. $E(m)_\lambda$ wird ebenfalls als temperaturunabhängig angenommen. Für die Absorption von PAHs [104] und deren Fluoreszenzspektren sind Rotverschiebungen mit zunehmender Molekülgröße bekannt [67-69]. Durch die Bestimmung des Ruß-Reifegrads bei drei verschiede-

nen Wellenlängen ist es somit möglich, einen allgemeinen Trend der relativen Größe der Vorläufer-Moleküle zu bestimmen – vergleichbar mit den Absorptionskoeffizienten der Rußvorläufer.

Eine andere Definition des Ruß-Reifegrads [105] bezieht sich auf den Anteil an Kohlenwasserstoffkomponenten im Ruß. Nach dieser Definition ist der Reifegrad gleich 1, wenn das H/C-Verhältnis gleich Null ist (kein Wasserstoff in dem Teilchen). Da hoch-erhitzbarer Ruß Spuren von Wasserstoff enthalten kann, ist diese Definition des Ruß-Reifegrads nicht umfänglich konsistent mit der in dieser Arbeit formulierten Definition, obwohl beide in Ansatz sehr ähnlich sind.

3.4.2.3 Extinktion, ausschließlich durch Ruß

Der Einfluss der Vorläufer des hochehitzbaren Rußes lässt sich auf zwei Wegen eliminieren:

1. Benutzung einer Anregungswellenlänge, die von den Rußvorläufern nicht oder nur in vernachlässigbarem Ausmaß absorbiert wird [44, 48, 106-108] (Streuung kann wie vorab beschrieben für Vorläufer vernachlässigt werden)
2. Messung an einer Stelle in Flamme oder Abgas, an der keine Rußvorläufer mehr vorliegen

Der erste Aspekt bezieht sich auf die Wellenlängenabhängigkeit der Absorption durch Rußvorläufer. Wie beschrieben, bestehen die Vorläufer in erster Linie aus Molekülen, deren Fähigkeit zur Absorption an die Energiezustände des Moleküls gekoppelt ist. Wird ein Lichtquant absorbiert, so wird das Molekül in einen höheren Energiezustand angehoben. Der Abstand des Grundzustands zum nächsthöheren Energiezustand entspricht somit der Mindestenergie des Lichtquants und folglich der maximalen Wellenlänge der elektromagnetischen Welle, die vom Molekül absorbiert werden kann. Der anteilige Beitrag der Vorläuferabsorption zur gesamten Extinktion sinkt somit mit größer werdender Wellenlänge.

$$\frac{\partial \frac{K_{a,\lambda}^{\text{pre}}}{K_{e,\lambda}^+}}{\partial \lambda} < 0 \quad \text{Gleichung 3-57}$$

Bei welcher Wellenlänge der Anteil $K_{a,\lambda}^{\text{pre}}$ vernachlässigbar bzw. nicht mehr messbar wird, ist Gegenstand der Forschung. Die jüngste Arbeit, die sich mit der wellenlängenabhängigen Absorption von Rußvorläufern beschäftigt, stammt von Bejaoui et al. [50] und kam zu dem Ergebnis, dass 680 nm die (scheinbar) größte Wellenlänge ist, für die ein Fluoreszenzspektrum gemessen werden konnte. Jedoch bedeutet „keine Fluoreszenz“ noch nicht zugleich „keine Absorption“, da ein durch Absorption angeregter Transfer in einen höheren Energiezustand neben der strahlenden Relaxation (u.a. Fluoreszenz) auch strahlungslos abgebaut werden kann.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde für die Messungen am Hochdruckbrenner eine Extinktionswellenlänge von 785 nm verwendet. Vorgreifend auf die Messergebnisse am Gülder-Brenner (Kapitel 5) wurden jedoch Absorptionen bei über 800 nm beobachtet. Aus diesem Grund wurde zusätzlich die zweite beschriebene Methode angewandt, um den Einfluss

von Rußvorläufern auf das Extinktionssignal zu eliminieren: die Messung in einem Bereich der Flamme, der weit genug von der primären Rußbildungszone entfernt ist und somit keine Rußvorläufer mehr in einer relevanten Konzentration vorhanden sind. Aus diesem Grund wurden am Hochdruckbrenner keine Messungen unter 5 mm HAB (engl.: height above burner) durchgeführt und der Hauptteil der Messungen bei einer Höhe von 15 mm HAB (mittlere Höhe der Detektionszugänge).

Setzt man daher den Einfluss der Rußvorläufer in den Gleichungen des Kapitels 3.4.2.1 zu Null, ergeben sich folgende vereinfachte theoretische Zusammenhänge:

Die Transmission τ_λ bei der Wellenlänge λ durch das mit Ruß beladene Volumen ist zunächst unverändert im Vergleich zu Kapitel 3.4.2.1

$$\tau_\lambda = \frac{I_\lambda}{I_{\lambda,0}} = \exp\left(-\int_0^L K_{e,\lambda} ds\right), \quad \text{Gleichung 3-58}$$

ebenso wie der sich ergebende Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ ,

$$K_{e,\lambda} = \frac{1}{L} \ln\left(\frac{I_{\lambda,0}}{I_\lambda}\right) = \frac{1}{L} \ln\left(\frac{I_{\text{nicht-Ruß}}/I_{\text{korrr,nicht-Ruß}}}{I_{\text{Ruß}}/I_{\text{korrr,Ruß}}}\right), \quad \text{Gleichung 3-59}$$

wobei $I_{\text{Ruß}}$ und $I_{\text{nicht-Ruß}}$ die transmittierten Strahlungsintensitäten der rußenden und nicht-rußenden Flamme sind. Letztere wird im Hochdruckbrenner eingestellt, um die Extinktion durch die Stützflamme und die Fenster zu berücksichtigen. I_{korrr} beschreibt die jeweils zugehörige Intensität des einfallenden Strahls. Dieses Vorgehen ergibt einen Messwert für $K_{e,\lambda}$, der nur den Ruß repräsentiert. Der Absorptionskoeffizient $K_{a,\lambda}$ kann schließlich aus dem Extinktionskoeffizienten $K_{e,\lambda}$ mit der Korrektur für den Streuungsanteil berechnet werden:

$$K_{a,\lambda} = \frac{K_{e,\lambda}}{1 + \rho_{\text{sa},\lambda}} \quad \text{Gleichung 3-60}$$

Im Falle des Hochdruckbrenners wurde der Streuanteil im Einklang mit der Literatur [37-41, 43, 48, 49] zu Null angenommen. Migliorini [103] hatte jüngst (2011) in einem Vergleich der optischen Eigenschaften von „alterndem“ Ruß darauf hin gewiesen, dass diese Annahme in vorgemischten Flammen korrekt ist – im Gegensatz zu nicht-vorgemischten Flammen.

Der Rußvolumenbruch f_v kann schließlich direkt aus dem Absorptionskoeffizienten $K_{a,\lambda}$ bestimmt werden

$$f_v = \frac{K_{a,\lambda} \lambda}{6\pi E(m)_\lambda} \quad \text{Gleichung 3-61}$$

wobei für den am Hochdruckbrenner verwendeten Extinktionslaser die Absorptionsfunktion des Rußes für 785 nm zu $E(m_{785\text{nm}}) = 0,22$ berechnet wurde [109].

3.4.3 Spektral aufgelöste Pyrometrie

Pyrometrie beschreibt die Anwendung des Stefan-Boltzmann-Gesetzes zur Bestimmung von Oberflächentemperaturen über die Auswertung der von heißen Oberflächen ausgesendeten Wärmestrahlung.

Mit Hilfe des Planck'schen Strahlungsgesetzes ist es möglich, dieses Phänomen spektral aufgelöst zu analysieren.

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi}{\lambda^3} \frac{h}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad \text{Gleichung 3-62}$$

wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum ist und c die Lichtgeschwindigkeit. Da das Strahlungssignal lediglich von der Wellenlänge und der Temperatur der Strahlungsquelle abhängen, ist es möglich, mithilfe des spektral aufgelösten Strahlungssignals die Temperatur zu bestimmen. Die Lösung wird dabei iterativ mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [110] bestimmt. Dabei wird der spektrale Verlauf des Strahlungssignals für eine bestimmte Temperatur berechnet und mit dem Messsignal verglichen.

3.4.4 Thermophoretische Probenahme und Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM)

TEM [111-113] ist ein mikroskopisches Verfahren, das im Gegensatz zu konventionellen Mikroskopen für die Projektion [49] (Kap. 19.4) des Messobjekts kein Licht sondern einen Elektronenstrahl nutzt. Dieser wird durch eine Elektronenkanone durch glüh-elektrische Emission erzeugt und durch elektromagnetische Linsen fokussiert, bevor er schließlich das Messobjekt durchdringt. Dabei wird er an den zu untersuchenden Partikeln absorbiert und/oder gestreut. Die transmittierten Elektronen jedoch werden durch ein Linsensystem auf einen Detektor abgebildet und dabei das Abbild vergrößert. Das im Rahmen der Messungen dieser Arbeit verwendete TEM (FEI Tecnai F20) besitzt ein maximales Auflösungsvermögen von 0,2 nm und eine maximale Vergrößerung von 10^7 .

Im Rahmen der Auswertung werden für eine statistisch relevante Anzahl von Primärpartikeln die Partikelgrößen innerhalb einer TEM-Abbildung bestimmt. Die Ergebnisse werden in Größenklassen eingeteilt und in ein Histogramm aufgetragen. An das Histogramm wird schließlich eine logarithmische Normalverteilung [49] (Kap. 4.4) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [110] angepasst. Auf diese Weise lässt sich der geometrische Mittelwert (CMD – Count Median Diameter) der Partikelgrößen-Verteilung, sowie die Breite der Verteilung als geometrische Standardabweichung σ_g bestimmen.

$$f(d_p^0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d_p^0 \ln \sigma_g} \exp \left[-\frac{(\ln d_p^0 - \ln CMD)^2}{2(\ln \sigma_g)^2} \right] \quad \text{Gleichung 3-63}$$

Für die Analysen mittels TEM müssen die Partikel vorher durch Probenahme aus dem Messvolumen entnommen werden. Die Abscheidung auf den TEM-Gittern erfolgt dabei durch den Effekt der Thermophorese, bei dem sich Partikel entlang eines Temperaturgradienten zur kälteren Oberfläche hin bewegen [49]. Die Geschwindigkeit der thermophoretischen Bewegung ist dabei abhängig von der Wärmeleitfähigkeit des Partikels und der Knudsen-Zahl. Im freimolekularen Regime beschreibt die Literatur eine von der Partikelgröße unabhängige Geschwindigkeit [49]. Für das Übergangs-Regime wird dagegen eine Abhängigkeit der thermophoretischen Geschwindigkeit von der Knudsen-Zahl angegeben [114-116]. Da im Rahmen dieser Arbeit, jeweils innerhalb einer Messreihe jedoch ausschließlich die Partikelgröße als Variable der Knudsen-Zahl variiert, ist eine relevant größen-selektive Abscheidung nicht zu erwarten. Sollte diese dennoch auftreten, wäre sie als ein konsistenter Trend in den Histogrammen in 6.4.2 erkennbar.

3.5 Konkurrierende Verfahren zur Partikeldiagnostik mit LII

Neben den beschriebenen Verfahren LII, Extinktion, spektral aufgelöste Pyrometrie sowie thermophoretische Probenahme und TEM existieren eine Reihe weiterer Verfahren zur Partikeldiagnostik, die mit den in dieser Arbeit verwendeten Verfahren in Konkurrenz stehen und/oder in der Lage sind, diese zu ergänzen. TiRe-LII hat dabei den Vorteil gegenüber den konkurrierenden Verfahren:

1. In-situ-Messung
2. Zeitgleiche Messung von Rußvolumenbruch und Partikelgröße
3. Ausschließliche Detektion von hochehitzbarem Ruß und nicht der Vorläufer
4. Möglichkeit einer abbildenden Detektion (z.B. [23, 24] [117])

Partikelmassenspektrometrie (PMS) [118]

Für die PMS werden die Partikel aus der Reaktionszone durch eine konische Düse in eine Kammer bei sehr niedrigem Druck abgesaugt. Im so entstehenden Molekularstrahl lässt sich bei einer definierten Ablenkspannung die Partikelgröße aus der auftreffenden Ladung der vorher elektrisch aufgeladenen Partikel bestimmen.

Mobilitätsanalyse (SMPS) [87]

Für die Mobilitätsanalyse wird ein Teil des partikelbeladenen Volumenstroms durch eine Sonde abgesaugt und dabei verdünnt. Anschließend erhalten die Partikel in einem Neutralisator eine definierte Ladungsverteilung und werden im DMA (Differential Mobility Analyzer) nach ihrer Mobilität separiert und in einem Kondensationskernzähler (CPC) gezählt. SMPS bestimmt den Mobilitätsdurchmesser, einen Äquivalenzdurchmesser, der dem Durchmesser einer Kugel entspricht, die die gleiche Mobilität in der Gasphase aufweist, wie das reale Partikel. Für ein Aggregat ist der Mobilitätsdurchmesser der Äquivalenzdurchmesser des gesamten Agglomerates [87].

Flüssige Komponenten bzw. auf den Partikeln haftende unerwünschte Oberflächenbeschichtungen (z.B. Kohlenwasserstoffe auf Ruß) können vorab über eine Heizstrecke verdampft werden.

Schwärzungszahl nach Bosch (FSN) ([119], S. 308)

Bei diesem Verfahren werden Partikel über ein Filterpapier abgeschieden und die Intensität des am Filter reflektierten Lichts gemessen. Als Messgröße erhält man die Schwärzungszahl nach Bosch (FSN) im Bereich von 0 – 10. Dies entspricht einer Rußkonzentration von 0 – 32 g/m³.

Photoakustik ([120], S. 216)

Durch Absorption wird ein Molekül oder Teilchen in einen energetisch angeregten Zustand angehoben. Durch Stöße mit anderen Molekülen wird anschließend die Energie in Rotations-, Vibrations- und Translations-Energie umgewandelt, wobei die Translationsenergie für eine Temperaturerhöhung im Medium sorgt. Dies bewirkt bei konstanter Dichte des Gases auch eine Erhöhung des Drucks. Mit einer geeigneten periodischen Unterbrechung eines kontinuierlich strahlenden Absorptionslasers (bzw. bei Verwendung eines gepulsten Lasers) werden somit periodische Druckschwankungen erzeugt, die über ein Mikrofon im Messraum detektiert werden können. Die gemessene Signalamplitude ist eine Funktion der Volumenkonzentration des absorbierenden Materials.

Winkelaufgelöste Streulichtmessungen [42]

Über die Detektion der Streuung bei unterschiedlichen Streuwinkeln lassen sich der mittlere Aggregatdurchmesser und die fraktale Dimension der Rußpartikel bestimmen. Zusammen mit Extinktionsmessungen können damit neben Rußvolumenbrüchen f_v sowohl die Anzahl-dichte $N_{v,p}$, die mittlere Anzahl der Primärteilchen pro Aggregat N_{Aggr} und der Primärteilchendurchmesser d_p ermittelt werden. Winkelaufgelöste Streulichtmessungen erfordern eine optische Zugänglichkeit des Objekts von mehreren Seiten. In der Literatur beschriebene Experimente sind daher im Wesentlichen auf Nieder- und Atmosphärendruck beschränkt [47, 107, 121]. Messungen bei erhöhtem Druck bilden die Ausnahme [42, 43, 122, 123].

4 Experiment

4.1 Rußende Flammen

Rußende Flammen können bei der Verbrennung aller kohlenstoffhaltigen Brennstoffe auftreten, solange im Brennstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis ϕ die Rußgrenze [124, 125] des entsprechenden Brennstoffs erreicht oder überschritten wird.

Bei nicht-vorgemischten Flammen wird die Rußgrenze in der Regel prozessbedingt überschritten, da sich ϕ normal zur Flammenfront von „ ∞ “ sehr weit auf der Brenngasseite zu „0“ sehr weit auf der Luftseite ändert. Dadurch gibt es stets einen Bereich, in dem die Rußgrenze erreicht oder überschritten ist. Durch geeignete Strömungsbedingungen kann eine nicht-vorgemischte Flamme jedoch nicht-rußend betrieben werden (z.B. [126])

Bei rußenden vorgemischten Flammen muss ϕ bzw. das zugehörige C/O-Verhältnis der Flamme bei der Vermischung korrekt eingestellt werden und mindestens der Rußgrenze des Brennstoffs entsprechen – zugleich jedoch nicht höher als die (obere) Stabilitätsgrenze [127] sein, die sowohl vom Brennstoff als auch von der Brenner-Geometrie abhängt. Für vorgemischte Ethen/Luft-Flammen wird z.B. häufig $\phi = 2,1$ (C/O = 0,7) verwendet [128]. Für einen Brennstoff mit der Summenformel $C_xH_yO_z$ ergibt sich die Umrechnung vom Äquivalenzverhältnis ϕ zum C/O-Verhältnis zu

$$\frac{\phi}{(C/O)} = \frac{\dot{n}_{Br} \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2} \right)}{\dot{n}_{O_2}} \cdot \frac{2\dot{n}_{O_2}}{x \cdot \dot{n}_{Br}} = \frac{2x + \frac{y}{2} - z}{x} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

Dabei sind x , y und z die atomaren Anteile von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff im Kohlenwasserstoff-Molekül. Die Molenflüsse von Brennstoff und Sauerstoff sind als \dot{n}_{Br} und \dot{n}_{O_2} bezeichnet. Beispiele für eine Auswahl verschiedener Brennstoffe sind in Tabelle 4-1 angegeben.

Brennstoff	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	H ₂
$\phi / (C/O)$	4	3	3	∞
C/O für $\phi = 1$	0,25	1/3	1/3	0

Tabelle 4-1: Vergleich des Verhältnisses von Äquivalenzverhältnis ϕ zu C/O-Verhältnis für Methan, Ethen, Propen und Wasserstoff

4.2 Standard-Brenner für rußende Flammen

Um Methoden zur Ruß-Diagnostik zu vergleichen und konsistente Datensätze für Rußbildungsmodelle aufbauen zu können, wurden verschiedene Standard-Brenner [10, 128] als Referenz eingeführt. Hierbei findet sich vor allem eine Vielzahl atmosphärischer Brenner, an denen auch komplexe diagnostische Methoden gut adaptiert werden können, da die Flamme i.d.R. frei brennt und kein Einbau in Druckkammern etc. vorgenommen werden muss. Ein Standard-Brenner für rußende, vorgemischte Hochdruckflammen existierte zu Beginn des in dieser Arbeit beschriebenen Forschungsvorhabens nicht. Um diese Lücke zu schließen, wurde der in der Folge beschriebene Hochdruckbrenner als Standard-Brenner etabliert [10].

Die drei verbreitetsten Standard-Brenner für atmosphärische rußende Flammen werden in der Folge kurz vorgestellt. An einem dieser Brenner (Gülder-Brenner) wurden die Voruntersuchungen zur Vergleichbarkeit der durch LII und Extinktion ermittelten Rußkonzentrationen durchgeführt.

4.2.1 McKenna-Brenner (C_2H_4 + Luft)

Der McKenna-Brenner [129] stabilisiert eine laminare Vormisch-Flamme über einer porösen Matrix aus Bronze oder Stahl – wobei sich zeigte, dass die Bronze-Matrix die stabileren Flammen erzeugt [124]. Zur Stabilisierung der Flamme ist eine Edelstahl-Platte ($d = 60$ mm, $h = 20$ mm) 21 mm über dem Brennerkopf angebracht.

Für den McKenna-Brenner ist eine LII-Standard-Flamme definiert [128]:

- C_2H_4 + Luft, $\phi = 2,1$
- $\dot{V}_{ges} = 10$ slm bei $0^\circ C$ / 1 bar

Der Referenz-Messpunkt befindet sich auf der Mittelachse der Sinterplatte bei 12 mm HAB (*height above burner*). Abbildung 9 zeigt die LII-Standard-Flamme, die sich über dem Brennerkopf ausbildet und die Rußzone, die sich um die zur Stabilisierung angebrachte Edelstahl-Platte legt.

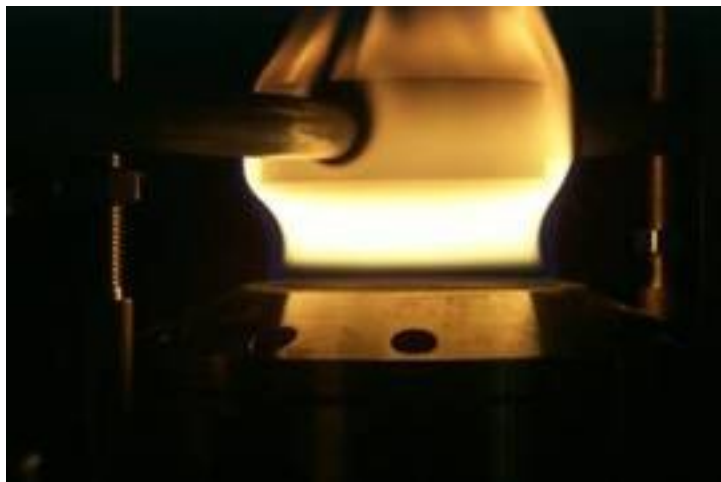


Abbildung 9: Flamme eines McKenna-Brenners [128]

4.2.2 Santoro-Brenner (C_2H_4 + Luft)

Der Santoro-Brenner [130] stabilisiert eine laminare, nicht-vorgemischte Flamme über zwei konzentrisch angeordnete Bronze-Rohre (Innendurchmesser $d_1 = 11,1 \text{ mm}$ bzw. $d_2 = 101,6 \text{ mm}$). Zur Stabilisierung der Flamme wird oft ein Kamin mit einem Durchmesser von 25 cm in einem Abstand von 30 cm über dem Brenner angebracht [117].

Für diese Brenner-Konfiguration ist eine LII-Standard-Flamme definiert [128]:

- C_2H_4 + Luft
- $\dot{V}_{\text{Br}} = 0,231 \text{ slm}$ bei 21°C / 1 bar
- $\dot{V}_{\text{L}} = 43 \text{ slm}$ bei 21°C / 1 bar

Der Referenz-Messpunkt befindet sich auf der Flammenachse bei 50 mm HAB. Abbildung 10 zeigt die LII-Standard-Flamme des Santoro-Brenners und die (ungefähre) Position des Referenz-Messpunkts (blauer Kreis).



Abbildung 10: Flamme eines Santoro-Brenners [128]. Der blaue Kreis markiert die Position der Referenzmessungen.

4.2.3 Gülder-Brenner (C_2H_4 + Luft)

Der Gülder-Brenner [39] stabilisiert eine laminare, nicht-vorgemischte Flamme über zwei konzentrisch angeordnete Rohre ($d_{1,i} = 10,9 \text{ mm}$, $d_{1,a} = 12,7 \text{ mm}$ und $d_{2,i} = 88,4 \text{ mm}$), wobei das innere Rohr für den Brenngasstrom aus Baustahl¹ gefertigt sein muss [131]. Er besitzt im Vergleich zu Edelstahl typischerweise eine höhere Wärmeleitfähigkeit. Der Luftstrom im äußeren Rohr wird über Glasperlen und eine Sinter-Matrix laminarisiert und homogenisiert.

¹ Baustahl ist die Bezeichnung für einen unlegierten Stahl mit niedrigem Kohlenstoffanteil. Die Bezeichnung lautet im Englischen „plain carbon steel“ oder „mild steel“.

Für den Gülder-Brenner ist ebenfalls eine LII-Standard-Flamme definiert [128]:

- $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Luft}$
- $\dot{V}_{\text{Br}} = 0,194 \text{ slm}$ bei $21^\circ\text{C} / 1 \text{ bar}$
- $\dot{V}_{\text{L}} = 284 \text{ slm}$ bei $21^\circ\text{C} / 1 \text{ bar}$

Der Referenz-Messpunkt befindet sich auf der Mittelachse des Brennstoffrohrs bei 42 mm HAB. Abbildung 11 zeigt die LII-Standard-Flamme des Gülder-Brenners und die (ungefähre) Position des Referenz-Messpunkts (blauer Kreis).

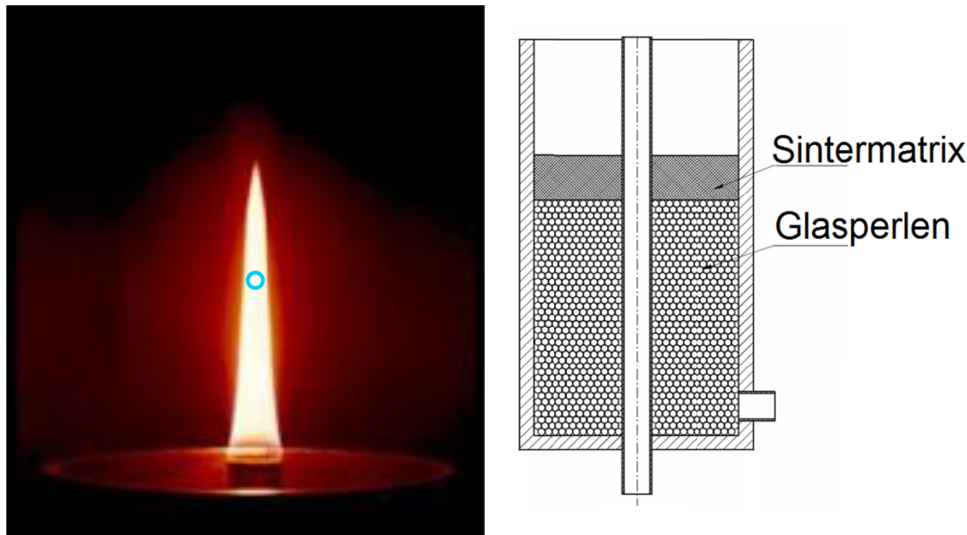


Abbildung 11: Flamme [128] und Schema [132] eines Gülder-Brenners . Der blaue Kreis markiert die Position der Referenzmessungen

Weitere Standard-Brenner für rußende Flammen sind in Ref. [10] beschrieben. Sie sind unterteilt in die Kategorien laminare Flammen, turbulente Flammen, sowie Flammen bei erhöhtem Druck und Sprayflammen. In dieser Kategorie ist auch der in dieser Arbeit verwendete Hochdruck-Brenner aufgeführt – unter „*ISF-2 Target Flame 1*“.

4.3 Messaufbau – Gülder-Brenner

Dieses Kapitel ist inhaltlich identisch mit Inhalten einer eigenen Veröffentlichung (Erstautorschaft) [56].

4.3.1 Messaufbau – Extinktion am Gülder-Brenner

Messungen zum Vergleich von Extinktion und LII in Bezug auf den Einfluss von Rußvorläufern wurden an der Standard-Flamme eines Gülder-Brenners durchgeführt (siehe Kapitel 4.2.3). Die Extinktions-Messungen wurden dabei zweidimensional durchgeführt und als radiale Scans (Raster) an mehreren HAB-Positionen ausgewertet. LII-Messungen wurden als radiale Scans von 60 Punktmessungen bei 10 HAB-Positionen durchgeführt.

Die Extinktionsmessungen stammen aus Vorarbeiten des National Research Council in Ottawa, Kanada. Sie wurden von Snelling et al. detailliert beschrieben [39] und Ergebnisse

zur Anwendung von Extinktionsmessungen in nicht-vorgemischten laminaren Flamme können in [103] gefunden werden. Kurz zusammengefasst, wurde eine Quecksilberbogenlampe als Lichtquelle verwendet und die Transmission durch die Flamme bei 465, 577 und 825 nm analysiert. Das transmittierte Licht wurde mit einer CCD-Kamera detektiert, die eine geschätzte räumliche Auflösung von 34 μm besitzt, etwa das 1,5-fache der Pixelgröße der CCD-Kamera [39].

Für die Quantifizierung der Transmission τ_λ des Mediums können die Intensitäten $I_{\lambda,0}$ und I_λ nicht direkt gemessen werden [37]. Stattdessen wird ein Satz von vier Signalen verarbeitet: (i) das Lampensignal (keine Flamme), (ii) das Dunkelsignal (keine Lampe, keine Flamme), (iii) die Emission (keine Lampe) und (iv) die Transmission selbst. Mit Verweis auf Gleichung 3-46 wird die Durchlässigkeit wie folgt berechnet:

$$\tau_\lambda = \frac{I_\lambda}{I_{\lambda,0}} = \frac{\text{Transmission} - \text{Emission}}{\text{Lampe} - \text{Dunkelsignal}} \quad \text{Gleichung 4-2}$$

Dieses Vorgehen ist allgemeingültig. Im Falle der Messungen am Hochdruckbrenner wird statt einer Lampe ein Laser eingesetzt. Dieser wird in seinem zeitlichen Verlauf elektronisch „zerhackt“, sodass jeweils ein Rechteckprofil auf dem Detektor entsteht. Die Auswertung der Höhe dieser Rechtecke ergibt somit direkt die in Gleichung 4-2 beschriebenen Differenzen von Transmission und Emission bzw. dem Lampe/Laser-Signal und dem Dunkelsignal. Dies ist schematisch in Abbildung 12 gezeigt.

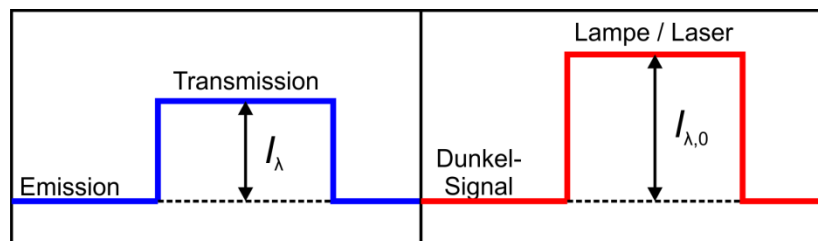


Abbildung 12: Schematische Darstellung der vier Signale zur Bestimmung des Transmissionskoeffizienten τ_λ (Rechteck-Signale ergeben sich bei modulierter Lichtquelle – zweistufig zwischen 0% und 100%) – die blaue Kurve zeigt den Signalverlauf (Laser bzw. Lampe an/aus) durch die Rußzone, die rote Kurve den Signalverlauf vor der Rußzone

4.3.2 Messaufbau LII am Gülder-Brenner

Für die LII Messungen am Gülder-Brenner ist der optische Messaufbau in Abbildung 13 dargestellt. Ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (Big Sky ultra CFR) mit einer Energie von 30 mJ pro Puls („Top-Hat“-Profil) und einer Pulsbreite von 7 ns FWHM wird als Lichtquelle verwendet. Ein variabler Abschwächer, bestehend aus zwei $\lambda/2$ -Platten und einem Polarisationsstrahlteiler, wird verwendet um die Laserenergiedichte auf 70 mJ cm^{-2} einzustellen. Da eine Anregungswellenlänge von 532 nm verwendet wird, erfolgt die Detektion verzögert (~ 40 ns), um mögliche Störungen durch (kurzlebige) Fluoreszenzen zu vermeiden.

Ein etwa 8:1 Relay-Imaging [133] einer Blende (vertikaler Spalt) wird verwendet, um den Laserstrahl im Querschnitt zu verkleinern und eine gleichmäßige Energieverteilung über das

Laserstrahlprofil in der Fokusebene des Probenvolumens zu erzeugen. Die Blende ist 1128 mm vor einer zylindrischen Linse ($f = 150$ mm) positioniert, die die Strahlbreite von 0,78 mm auf 0,10 mm im Probenvolumen reduziert. Die Höhe des Laser-Lichtblatts ist durch zwei Edelstahl-„Rasiermesser“ begrenzt, die direkt hinter der Blende angeordnet sind. Die zylindrische Linse ist 165 mm vor dem Probenvolumen angeordnet, um die gewünschte Vergrößerung zu erzeugen. Zur Überwachung der Stabilität der Laserimpulsenergie, wurde eine Quarzplatte zwischen der Relay-Imaging-Blende und der Linse des Abbildungssystems positioniert. Sie lenkt einen Teil des Strahls (4%) auf ein (volumetrisch absorbierendes) Scheiben-Kalorimeter (Sciencetech Modell 380201).

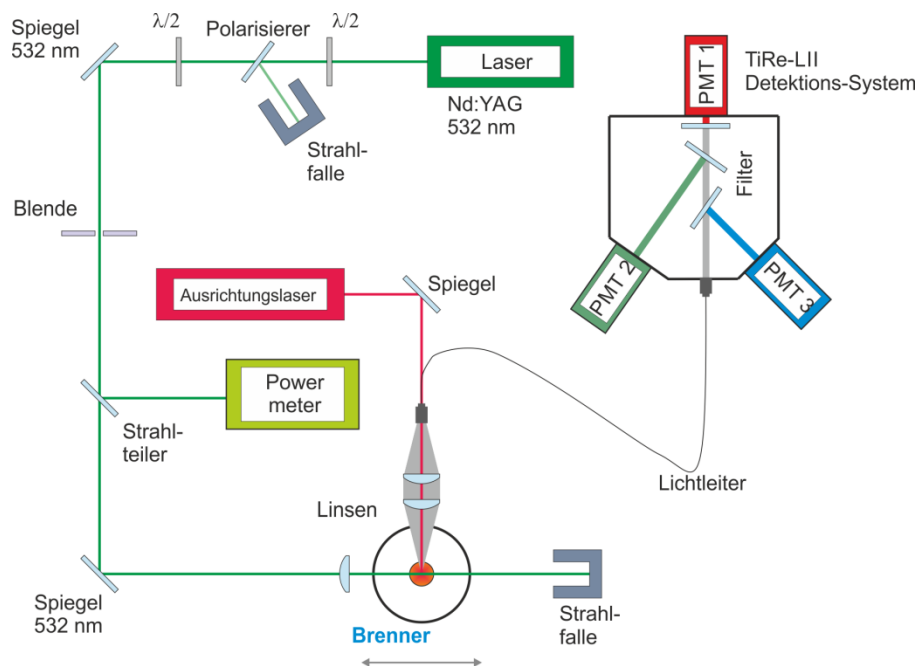


Abbildung 13: Optischer Aufbau der LII-Diagnostik am Gülder-Brenner, der Pfeil unter dem Brenner zeigt in welcher Dimension der Brenner für die radialen LII-Scans verschoben wurde

Das Inkandeszenz-Signal wird senkrecht zum Laser-Lichtblatt von zwei unbeschichteten Achromaten (Ross Optical, $f = 150$ mm) mit einer „Vergrößerung“ von 1:1 in eine Faser (Thorlabs) eingekoppelt. Eine Blende ($d = 40$ mm) ist zwischen beiden Linsen angebracht um die Schärfentiefe zu begrenzen. Die Faser mit einem Kerndurchmesser von 200 μm leitet das Inkandeszenz-Signal zum LII-Detektionssystem weiter. In diesem wird das Signal über eine Kombination von zwei dichroitischen Spiegeln und drei Bandpassfiltern mit Mittenwellenlängen von 445, 558 und 750 nm spektral auf drei schnelle Photomultiplier (PMT 1–3) aufgeteilt.

Dabei ist der erste Spiegel (488-nm-Kurzpassfilter, Semrock, LP02-488RS-25) in einem Einfallswinkel von 15° angeordnet und reflektiert das ~ 445 -nm-Licht durch einen 532-nm-Kantenfilter (Semrock, NF01-532U-25) und einen Bandpassfilter (445 ± 30 nm, Semrock, FF409-EM02-25) auf PMT 3 (Hamamatsu, H5783) und wird dabei durch eine AR-beschichtete Linse ($f = 50$ mm) konzentriert (AR = Anti-Reflex). Der zweite Spiegel (633-nm-Kurzpassfilter, Semrock, LP02-633RS-25) ist in einem Einfallswinkel von -15° angeordnet

und reflektiert das ~558-nm-Licht durch einen identischen 532-nm-Kantenfilter und einen Bandpassfilter (559 ± 20 nm, Semrock, FF01-559/34-25) auf PMT 2 (Hamamatsu, H5783-01) – ebenfalls konzentriert durch eine AR-beschichtete Linse ($f = 50$ mm). Die Strahlung, die durch den 633-nm-Kurzpassfilter transmittiert wird, trifft auf einen Neutraldichte-Filter (ND3) und passiert anschließend einen Bandpassfilter (Semrock, FF01-750-50-25.4), um wiederum durch eine AR-beschichtete Linse ($f = 50$ mm) auf PMT 1 (Hamamatsu, H5783-20) konzentriert zu werden. Die in diesem Absatz beschriebenen Kanten und Bandpassfilter sind nicht in Abbildung 13 enthalten. Die 532-nm-Kantenfilter haben den Zweck, eventuell eingefangene Laserstrahlung vom Detektor fernzuhalten.

Für TiRe-LII müssen lediglich zwei Wellenlängenbereiche erfasst werden. Wie in [27] empfohlen, werden hierfür die höchste und niedrigste Wellenlänge (445 und 750 nm) verwendet. Das durch diesen optischen Aufbau detektierte Probenvolumen hat einen Durchmesser von 200 μm und eine Dicke von 100 μm .

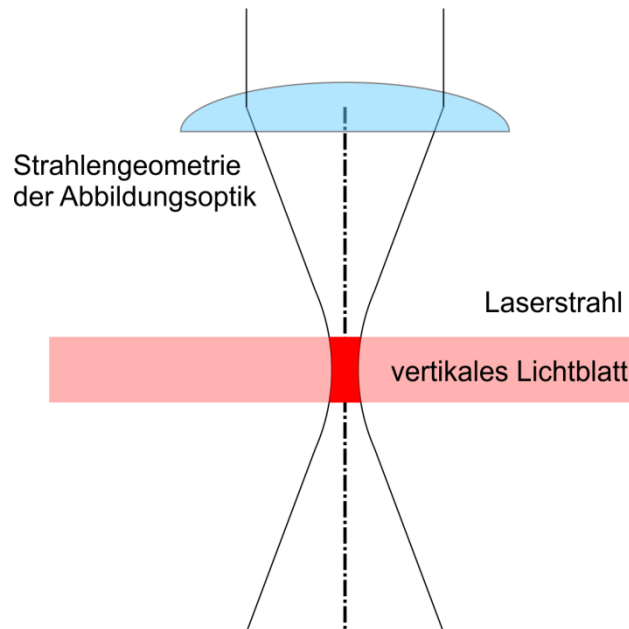


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Probenvolumens, erzeugt aus dem durch den Laser durchstrahlten Bereich und dem Detektionsbereich – die Schnittmenge aus beiden beschreibt das Probenvolumen (rot eingefärbt)

Die Messungen am Gülder-Brenner wurden im Rahmen dieser Arbeit am National Research Council in Ottawa, Kanada durchgeführt. Das dort verwendete, beschriebene, LII-Detektionssystem ist absolut kalibriert und daher in der Lage ohne zusätzliche Vergleichsmessungen den Rußvolumenbruch direkt aus dem LII-Signal zu bestimmen. Diese Methode wird als „Auto Compensating LII“ (AC-LII) [22] bezeichnet. Der theoretische Zusammenhang ist in Gleichung 4-3 beschrieben.

$$f_v = \frac{U_{\text{EXP}} \lambda^6 \left(\exp \left[\frac{hc}{k_B \lambda T_{\text{pe}}} \right] - 1 \right)}{\eta G_{\text{EXP}} 12\pi c^2 h E(m)_\lambda w_e} \quad \text{Gleichung 4-3}$$

U_{EXP} und G_{EXP} sind dabei Spannung und Verstärkung des Detektors, wobei η die Kalibrierungskonstante des LII-Systems repräsentiert. λ ist die Mittenwellenlänge des Detektionsfilters, w_e die äquivalente Dicke des Laser-Lichtschnitts und T_{pe} die effektive Temperatur der Rußpartikel. Die Ruß-Absorptionsfunktion bei der Detektionswellenlänge wird durch $E(m)_\lambda$ beschrieben und h ist die Planck-Konstante, k_B die Boltzmann-Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit. Die Ruß-Temperatur T_{pe} , wird im Rahmen des beschriebenen Experiments über Zweifarben-Pyrometrie bei den verwendeten Detektionswellenlängen 445 und 750 nm ermittelt.

4.4 Hochdruckbrenner

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Hochdruckbrenner für experimentelle Untersuchungen an Hochdruckflammen verwendet, um berührungslose diagnostische Methoden weiterzuentwickeln [101]. Er ist in der Lage, laminare, rußende, vorgemischte Ethen-Luft-Flammen bei Drücken bis zu 30 bar zu stabilisieren. Eine Schnittzeichnung des Hochdruckbrenners ist in Abbildung 15 gezeigt.

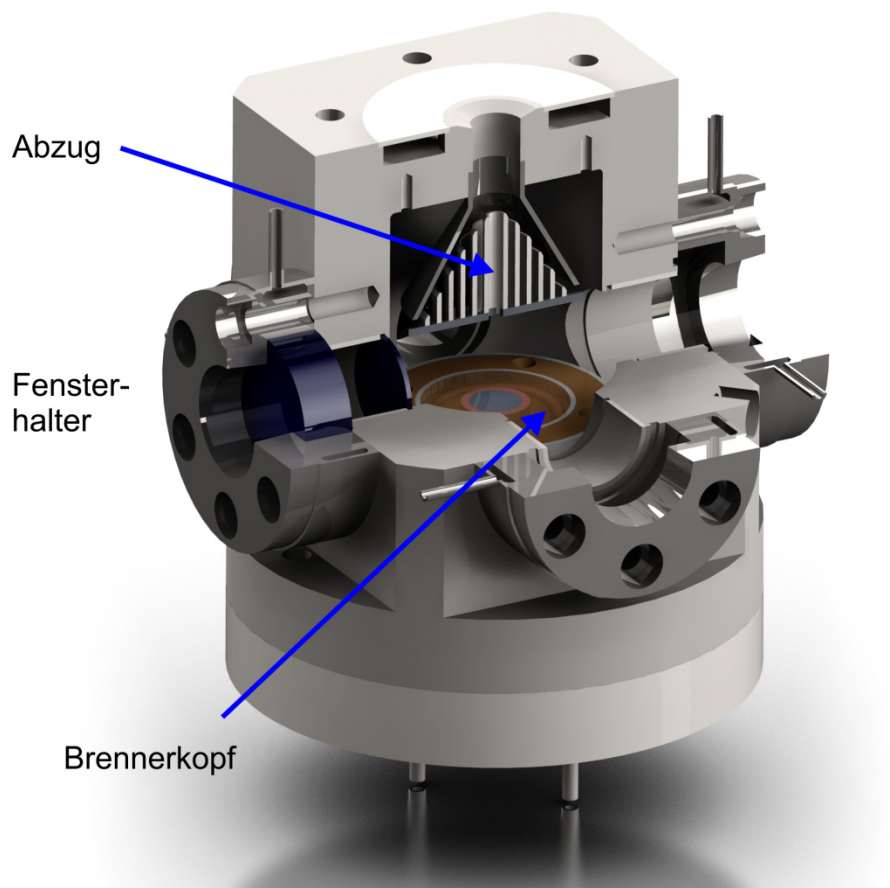


Abbildung 15: Hochdruckbrenner – Schnittzeichnung
(Fenster sind zur besseren Sichtbarkeit blau eingefärbt)

Im ursprünglichen Zustand [8] war der Brenner lediglich in der Lage, Hochdruckflammen bis zu 10 bar zu stabilisieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Hochdruckbrenner jedoch

grundlegend umkonstruiert, weiterentwickelt und durch zusätzliche Komponenten erweitert. Dabei wurden verschiedene Bauteile im Hinblick auf die Strömungsdynamik neu ausgelegt und die Werkstoffauswahl im Hinblick auf ihre Kombination Temperaturstabilität/Wärmeleitfähigkeit neu bewertet. Dabei wurden teilweise Hochtemperatur-Legierungen eingesetzt, die üblicherweise für Turbinenschaufeln verwendet werden. Auf diese Weise konnte der Anwendungsbereich auf Drücke bis zu 30 bar erweitert und der Betrieb stabilisiert werden.

Das Hauptproblem lag in der Überhitzung verschiedener Brennerkomponenten während des Betriebs. Da die Frischgasgeschwindigkeit bei verschiedenem Druck jeweils möglichst gleich sein soll um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, bedeutet eine Druckerhöhung eine äquivalente Erhöhung der thermischen Leistung des Brenners. Die thermische Leistung des Brenners ist für konstante Frischgasgeschwindigkeiten in Abbildung 16 dargestellt.

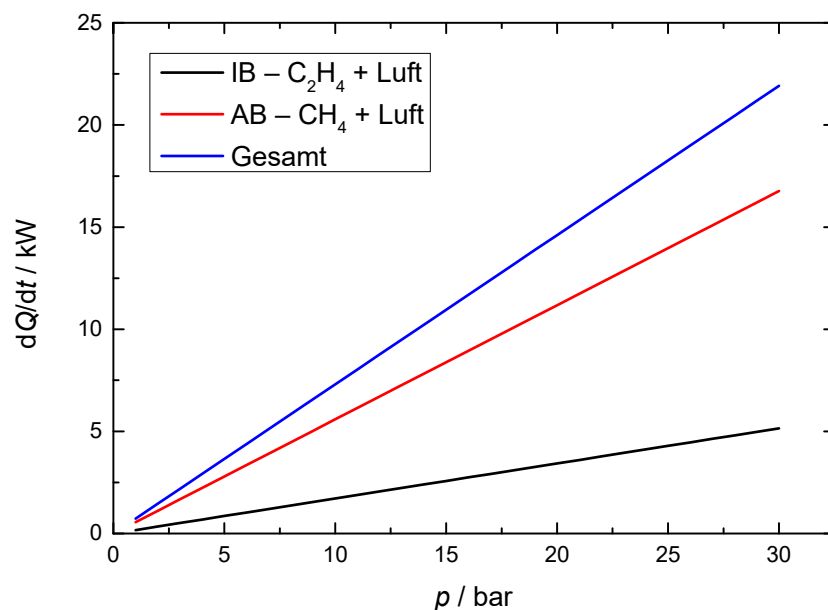


Abbildung 16: Thermische Leistung des Brenners als Funktion des Drucks für eine konstante Frischgasgeschwindigkeit $v_{fg} = 8 \text{ cm/s}$ für Innen- (IB) und Außenbrenner (AB)

Aufgrund der variierenden thermischen Belastung wurden getrennte Kühlkreisläufe aufgebaut und optimiert sowie teilweise sekundäre Kühlungen für die primären Kreisläufe ergänzt. Eine Verwendung von Thermoölen versprach Berechnungen zufolge keinen relevanten Mehrwert. Daher blieb im Rahmen der Umbauten Wasser als Kühlmedium bestehen. Da diese Maßnahmen zwar einen großen Einfluss hatten, aber letztlich nicht ausreichten, um den erforderlichen Druck von 30 bar zu realisieren, wurde zusätzlich die Frischgasgeschwindigkeit an zwei Druckstufen reduziert (siehe Tabelle 4-2).

Die thermische Leistung konnte durch diese Maßnahme deutlich reduziert werden. Man sieht zwar, dass die thermische Leistung auf einem ähnlichen Niveau über den gesamten Druckverlauf gehalten werden kann, jedoch ist dennoch eine höhere Kühlleistung mit steigendem Druck erforderlich. Dies ist darin begründet, dass durch den höheren Gasdruck die Wärmeleitung an der Wand verbessert wird. Abbildung 17 zeigt die Gegenüberstellung der thermischen Leistung des Brenners für konstante Frischgasgeschwindigkeiten (durchgezogenen

Linien) sowie für die an den zwei Druckstufen reduzierten Frischgasgeschwindigkeiten (gepunktete Linien).

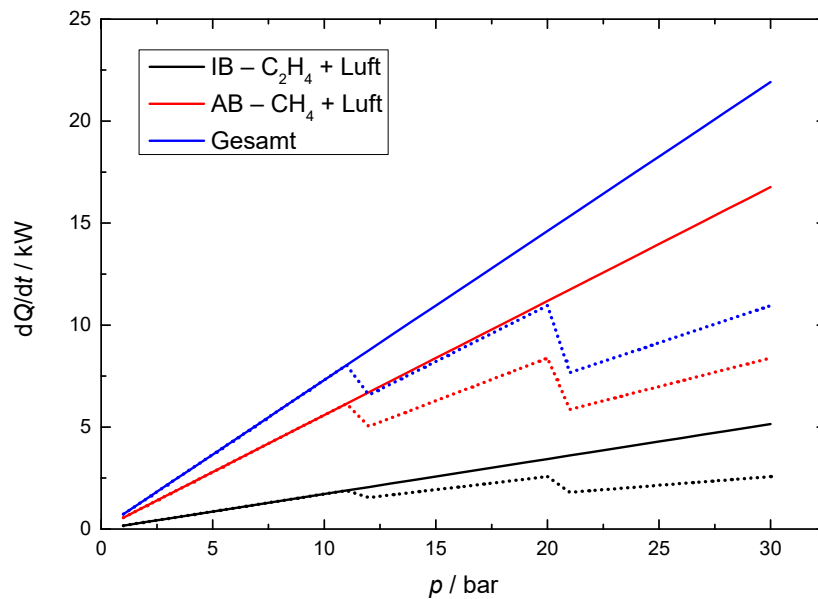


Abbildung 17: Thermische Leistung des Brenners als Funktion des Drucks
 Durchgezogene Linien: Konstante Frischgasgeschwindigkeit $v_{fg} = 8 \text{ cm/s}$
 Gepunktete Linien: Frischgasgeschwindigkeiten gemäß Tabelle 4-2

Der Brennerkopf des Hochdruckbrenners befindet sich in einer zylindrischen Druckkammer ($d_i = 90 \text{ mm}$), die vier optische Zugänge über Quarzglas-Doppelfenster bietet [101]. Die optischen Zugänge sind in der horizontalen Ebene in einem Versatz von 90° zueinander um die Brennerachse angeordnet. Die Doppelfenster bestehen dabei aus einem dünnen Fenster auf der Innenseite und einem dicken, druckfesten Fenster auf der Außenseite. Das ungedichtete Fenster auf der Innenseite ist dabei durch Distanzringe im Gehäuse eingefasst, so dass ein Druckausgleich um das dünne Quarzglas herum stattfinden kann. Dieses innere Fenster stellt sicher, dass die Strömung im Brenner so wenig wie möglich durch die angesetzten Fensterflansche gestört wird, da es nur mit einem minimalen Absatz von 2 mm auf der Innenseite des Brenners anliegt. Die Fassung der Fenster und damit der Zwischenraum zwischen dem Innen- und dem Außenfenster werden durch Wasserkanäle im Fensterhalter gekühlt. Dadurch wird sichergestellt, dass das Außenfenster die Druckbelastung erhält, jedoch nur minimal durch heiße Flammengase beansprucht wird und das Fenster durch Standardmaterialien (O-Ringe, Viton FKM 80) abgedichtet werden kann.

Der Brennerkopf besteht aus

- Innenbrenner (IB) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Luft}$
- Außenbrenner (AB) $\text{CH}_4 + \text{Luft}$
- Hüllstrom (Co-Flow) Luft

und ist in Abbildung 18 als Schnittzeichnung dargestellt.

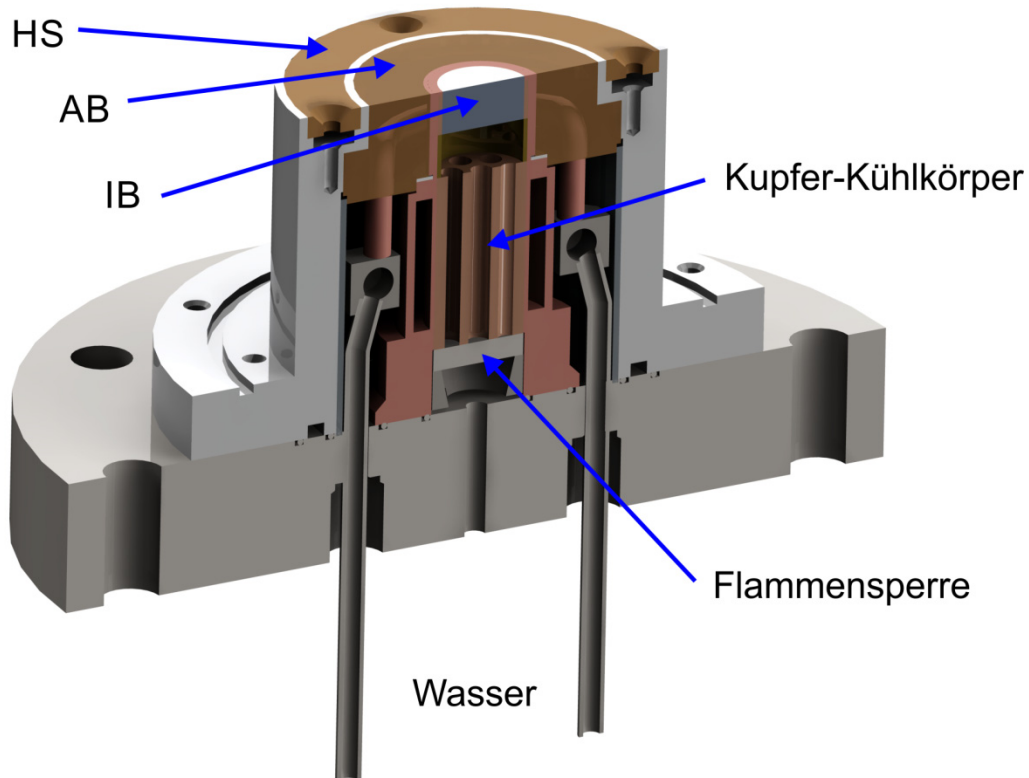


Abbildung 18: Brennerkopf des Hochdruckbrenners (Schnittzeichnung), bestehend aus Innenbrenner (IB), Außenbrenner (AB) und Hüllstrom (HS) – zudem erkennbar sind die Wasserkühlung des Außenbrenners, der Kupfer-Kühlkörper des Innenbrenners und die Flammensperre des Innenbrenners unterhalb des Kupferzylinders

Der Innenbrenner [101] besteht aus einer Platte aus gesintertem Edelstahl (Siperm R10, 20 mm Durchmesser). Er stabilisiert eine rußende, laminare, vorgemischte Ethylen-Luft-Flamme ($\phi = 2,1$). Unterhalb der Sinterplatte ist eine zweite Sintermatrix eingebaut, die einen eventuellen Flammenrückschlag verhindert.

Der Außenbrenner [101] umschließt ringförmig den Innenbrenner. Er besteht aus gesinterter Bronze (Siperm B40) und besitzt eingearbeitete Kühlkanäle (Wasserkühlung). Mit einem Außendurchmesser von 56 mm ($d_i = 26$ mm) stabilisiert er eine fette, nicht-rußende, vorgemischte Methan-Luft-Flamme ($\phi = 1,2$). Sie verhindert die Ruß-Oxidation in der inneren Flamme durch eingemischten Sauerstoff sowie starke Temperaturgradienten an deren äußerem Rand.

Der Hüllstrom [101] ($d_i = 60$ mm / $d_a = 86$ mm) umschließt die beiden Flammen mit einem Luftstrom und schützt dadurch die optischen Zugänge vor zu hoher thermischer Belastung, Partikelablagerungen und der Kondensation von Wasser aus dem Abgas zwischen den Fenstern (durch den Hüllstrom strömt im Falle eines Druckausgleichs Luft und kein Abgas zwischen die Fenster). Gleichzeitig sorgt er beim Vermischen mit dem Abgasstrom der Flammen (oberhalb des Messbereichs) für eine Abkühlung und für eine Absenkung des Wasserpartialdrucks. So wird eine weitere Abkühlung des Abgasstroms ohne Wasserkondensation im angeschlossenen Wärmeübertrager ermöglicht. Eine Nachverbrennung des Abgases aus der fetten Verbrennung in Innen- und Außenbrenner findet nicht statt. Zum einen ist das Abgas zu stark abgekühlt, zum anderen ist die Luftmenge so groß, dass nach der

Vermischung die untere Zündgrenze deutlich unterschritten wird. Der einzige gasförmige Brennstoff im Abgas ist Kohlenmonoxid (CO) mit einer volumetrischen Konzentration von max. 3,85% bei einem O₂/N₂-Verhältnis im Abgas von 14% – zum Vergleich dazu ist die untere Zündgrenze von CO gleich 10,9% bei einem O₂/N₂-Verhältnis im Abgas von 21%.

Um Turbulenzen zu vermeiden, sind die Frischgasgeschwindigkeiten der inneren und äußeren Flamme identisch. Dies ist von Bedeutung, da rußende Flammen bei erhöhtem Druck zum Flackern neigen. Dies wird durch die gewählten Betriebsbedingungen minimiert. Für die Geschwindigkeiten der Abgase von Innen- und Außenbrenner gilt dies in guter Näherung analog. Betrachtet man die Bilanz zwischen Edukten und Produkten unter Annahme der Gültigkeit des Gesetzes der idealen Gase, stellt sich dies wie folgt dar:

$$A v = \dot{V} = \frac{\dot{n} R_m T}{p} \quad \text{Gleichung 4-4}$$

$$\Rightarrow A = \text{const.} \Rightarrow \frac{\dot{n} R_m T}{p v} = \text{const.}$$

Hierbei ist A die Querschnittfläche der jeweiligen Sinterplatte des Brennerkopfs, v die Geschwindigkeit normal auf A , p der Druck und T die Temperatur. Der Volumenstrom ist durch \dot{V} und der Molenstrom durch \dot{n} repräsentiert. Mit konstantem Druck und der allgemeinen Gaskonstante R_m als Konstante vereinfacht sich die Gleichung zu:

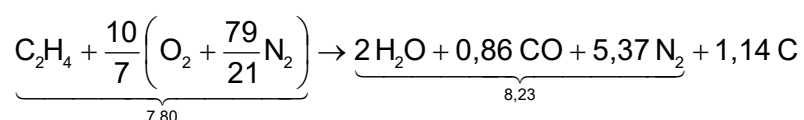
$$\frac{\dot{n}_{\text{ED}} T_{\text{ED}}}{v_{\text{ED}}} = \frac{\dot{n}_{\text{PR}} T_{\text{PR}}}{v_{\text{PR}}} \quad \text{Gleichung 4-5}$$

und das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Produkten (PR) und Edukten (ED) ergibt sich wie folgt:

$$\frac{v_{\text{PR}}}{v_{\text{ED}}} = \frac{\dot{n}_{\text{PR}} T_{\text{PR}}}{\dot{n}_{\text{ED}} T_{\text{ED}}} \quad \text{Gleichung 4-6}$$

Die Summen-Reaktionsgleichungen an Innen- und Außenbrenner lassen sich wie folgt beschreiben. Details zur Herleitung dieser Summen-Reaktionsgleichungen für Innen- und Außenbrenner sind in Anhang A beschrieben.

Summengleichung am Innenbrenner (C₂H₄, $\phi = 2,1$):

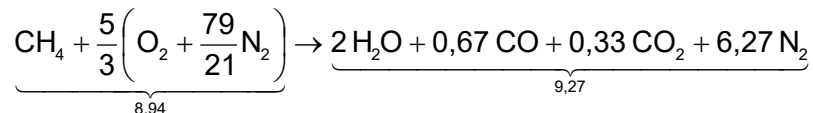


Das Verhältnis der Molenströme zwischen gasförmigen Produkten und den Edukten beträgt für den Innenbrenner 1,055. Die adiabate Verbrennungstemperatur der stöchiometrischen Reaktion (inkl. Beachtung der Dissoziation im Abgas) am Innenbrenner beträgt ca. 2120 K

[134] und das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Produkten zu Edukten berechnet sich zu:

$$\left. \frac{v_{PR}}{v_{ED}} \right|_{IB} = \frac{8,23}{7,80} \frac{2120 \text{ K}}{298 \text{ K}} = 7,5063 \quad \text{Gleichung 4-7}$$

Summengleichung am Außenbrenner (CH_4 , $\phi = 1,2$):



Das Verhältnis der Molenströme zwischen Produkten (9,27) und Edukten (8,94) beträgt für den Außenbrenner 1,037. Die adiabate Verbrennungstemperatur der stöchiometrischen Reaktion (inkl. Beachtung der Dissoziation im Abgas) am Außenbrenner beträgt ca. 1976 K [134] und das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Produkten zu Edukten berechnet sich zu:

$$\left. \frac{v_{PR}}{v_{ED}} \right|_{AB} = \frac{9,27}{8,94} \frac{1976 \text{ K}}{298 \text{ K}} = 6,8756 \quad \text{Gleichung 4-8}$$

Damit ist der Abgasstrom des Innenbrenners im Vergleich zum Außenbrenner um 9% gestreckt (schneller). Jedoch wird, im Vergleich zum Außenbrenner, die reale Verbrennungstemperatur der sehr viel fetteren Flamme des Innenbrenners stärker von der adiabaten Flammentemperatur abweichen. Somit ist diese Streckung um 9% eher als „worst case“-Betrachtung zu verstehen. Diese Streckung kann damit als vernachlässigbar klein angenommen werden, sodass die These in Bezug auf die Frischgasgeschwindigkeiten der Edukte auch für Produkte gilt – die Geschwindigkeiten der inneren und äußeren Flamme sind nahezu identisch.

Tabelle 4-2 zeigt die Übersicht der am Hochdruckbrenner verwendeten Frischgasgeschwindigkeiten als Funktion des Drucks [101].

	Innenbrenner IB (C ₂ H ₄ + Luft)			Außenbrenner AB (CH ₄ + Luft)			Co-Flow (Luft)
Druck / bar	ϕ_{IB}	C/O _{IB}	$v_{fg, IB}$ / cm s ⁻¹	ϕ_{AB}	C/O _{AB}	$v_{fg, AB}$ / cm s ⁻¹	$v_{fg, Co-Flow}$ / cm s ⁻¹
1,0–10,0	2.1	0.7	8	1.2	0.3	8	6
12,0–20,0	2.1	0.7	6	1.2	0.3	6	6
25,0–30,0	2.1	0.7	4	1.2	0.3	4	4

Tabelle 4-2: Äquivalenzverhältnis (ϕ), Kohlenstoff/Sauerstoff-Verhältnis (C/O) und Frischgasgeschwindigkeit (v_{fg}) für den Innenbrenner (IB – Ethen/Luft) und den Außenbrenner (AB – Methan/Luft) innerhalb der untersuchten Druckbereiche, die Frischgasgeschwindigkeit ist gegeben für 25°C

Abzugstrichter

Ein Trichter aus mehreren konzentrischen Ring-Elementen stellt 31 mm über dem Brennerkopf sicher, dass die Abgase unter Beibehaltung einer laminaren Strömung zum angeschlossenen Wärmeübertrager entweichen können, ohne Störungen, Stauungen oder Rückströmungen auf das Strömungsfeld aufzuprägen. Dabei wurde die Geometrie so optimiert, dass eine gleichmäßige Erhöhung der Geschwindigkeit über die Stufen (v_7 bis v_1 in Abbildung 19) stattfindet. Auf diese Weise erfolgt eine besonders „sanfte“ und kontinuierliche Beschleunigung des Abgasstroms und die Störung der Strömung wird auf ein Minimum reduziert.

Da der Abzug direkt über dem Brennerkopf sitzt, wird er thermisch stark beansprucht. Zusammen mit dem Sauerstoff aus dem Hüllstrom erfolgt ein zunehmendes Oxidieren des Stahls bei hohen Temperaturen. Dies hatte zur Folge, dass während der Messungen Partikel aus Eisenoxid (Rost) nach unten auf den Brenner fielen und so die Flamme und die optischen Messungen stark störten. Aus diesem Grund wurde im Zuge der beschriebenen Neuberechnung der Geometrie auch die Werkstoffauswahl für dieses Bauteil optimiert. Er besteht in seiner neuen Form aus X15CrNiSi25-21 (Werkstoff-Nr. 1.4814). Dies ist ein nichtrostender hitzebeständiger, austenitischer Chrom-Nickel-Stahl, der bis ca. 1120°C zunderbeständig ist. Er ist damit ideal für den geforderten Anwendungsbereich geeignet und verhindert zuverlässig die beschriebenen Probleme.

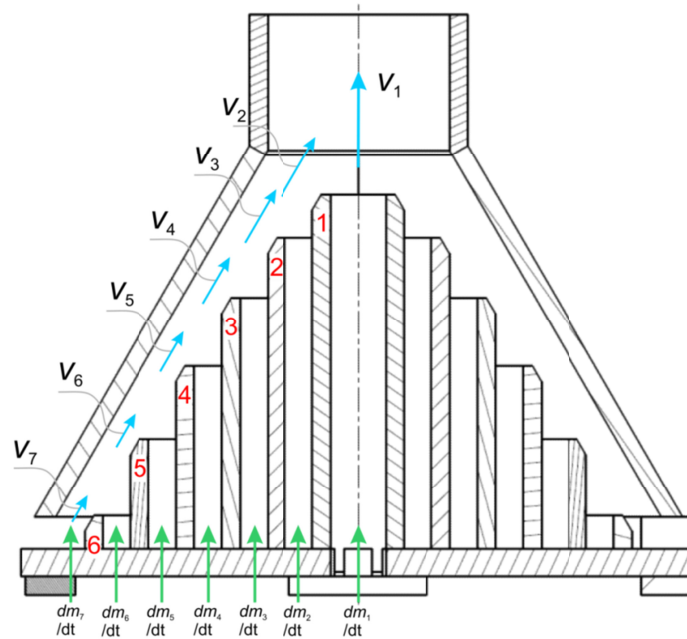


Abbildung 19: Abzugstrichter zum Abführen der Abgase über den Brennern

Die Gasflüsse des Hochdruckbrenners sind durch Massenflussregler (Bronkhorst) einstell- und regelbar [101]. Ethen (C_2H_4) und Methan (CH_4) werden aus Gasflaschen (Air Liquide) entnommen, die hochverdichtete Luft wird dagegen durch einen Kompressor (Bauer Kompressoren – Verticus 5, Modell I 150-11-5) bereitgestellt. Brenngas und Luft werden jeweils in einer Mischkammer vermischt und im Fall des Innenbrenners zusätzlich in einem Reservoir beruhigt, um zu verhindern, dass sich die Regelfrequenz der Massenflussregler auf die Flamme aufprägt. Abbildung 20 zeigt schematisch die Gasversorgung der Brenneranlage sowie den Verlauf der Abgase.

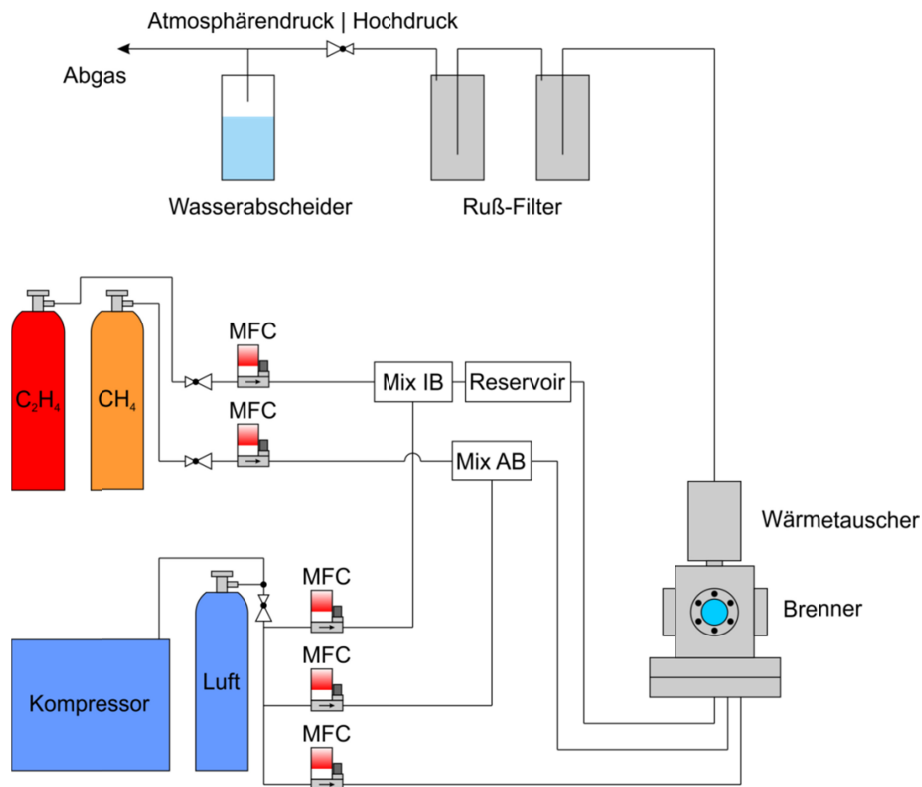


Abbildung 20: Hochdruckbrenner mit Gasversorgung und Abgasanlage [101]

Wärmeübertrager

Über dem Brenner ist ein wassergekühlter Wärmeübertrager angeordnet. Das Abgas wird dort auf eine Temperatur ausreichend oberhalb der Wasser-Kondensationstemperatur abgekühlt. Die Kühlleistung wird entsprechend auf die aktuelle Brennerleistung angepasst. Rußpartikel im Abgas werden in zwei gekühlten Druckbehältern an Edelstahlspänen und -wolle abgeschieden. Das Abgas wird anschließend über ein Nadelventil auf Umgebungsdruck entspannt und auskondensierendes Wasser in einem Behälter aufgefangen. Abbildung 21 zeigt die Kombination von Wärmeübertrager und Brenner als Schnittzeichnung. Dabei ist der Wärmeübertrager über dem Brenner angebracht. Eine Edelstahllinse fungiert dabei als metallische Dichtung zwischen den beiden Baugruppen. Über sechs Schrauben (M8) sind beide Komponenten gegeneinander verspannt.

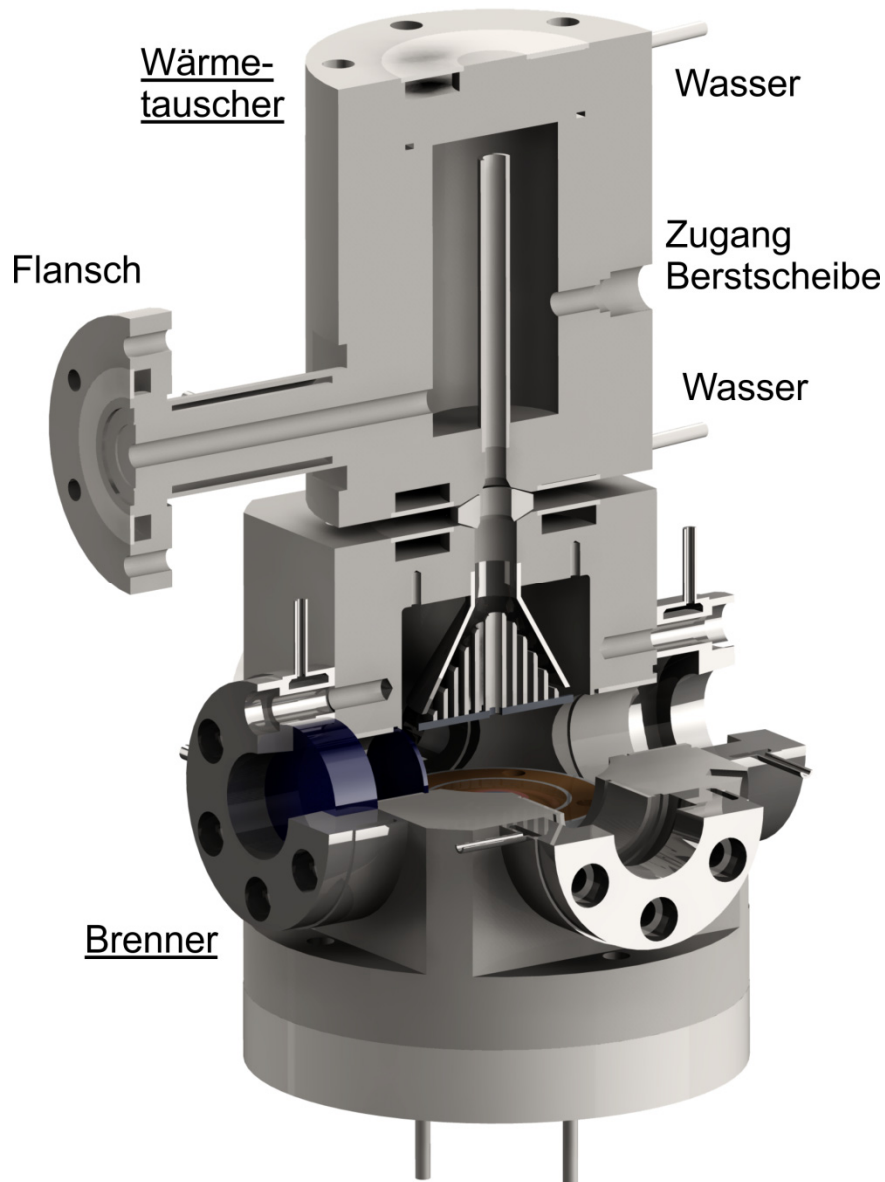


Abbildung 21: Hochdruckbrenner mit Wärmeübertrager – Schnittzeichnung
(die Bohrung rechts im Wärmeübertrager ist für eine Berstscheibe vorgesehen)

Kühlkreisläufe

Die Kühlung des Brenners erfolgt an vier verschiedenen Stellen:

- Kreislauf A – Innenbrenner und Außenbrenner
- Kreislauf B – Brennergehäuse und Fensterhalter
- Kreislauf C – Wärmeübertrager und angeschlossenes Rohr und Flansch
- Kreislauf D – Abgasschlauch

Kreislauf A: In Reihe geschaltet fließt das Kühlwasser zunächst durch den Innenbrenner, anschließend durch den Außenbrenner und zuletzt durch die doppelwandigen Rußfiltertöpfe. Ein Thermostat (Lauda UB20) hält die erforderliche Menge an vollentsalztem Kühlwasser vor und heizt das Kühlwasser vor der Inbetriebnahme des Brenners vor (ca. 30°C). Während des

Brennerbetriebs wird das Thermostat durch einen zweiten Kühlkreislauf durch Kühlwasser (Hausleitung) gekühlt.

Kreislauf B: Über Kühlwasser (Hausleitung) werden das Brennergehäuse und die Fensterhalter gekühlt. Da erst mit steigendem Betriebsdruck des Brenners relevante Temperaturerhöhungen auftreten, wird diese Kühlung erst bei 5 bar zugeschaltet.

Kreislauf C: Der Wärmeübertrager und das angeschlossene doppelwandige Rohr sowie der zugehörige Flansch werden über Kühlwasser (Hausleitung) gekühlt. Dies geschieht bei allen Betriebsdrücken.

Kreislauf D: Der doppelwandige Abgasschlauch zwischen dem Flansch des Wärmeübertragers und den Rußfiltern wird mittels Druckluft gekühlt. Die Temperatur des Abgases muss oberhalb des Taupunkts liegen (siehe Anhang B, Tabelle 12-1), um eine Kondensation von Wasser zu vermeiden. Deshalb wurde an dieser Stelle eine Luftkühlung statt einer Wasserkühlung eingesetzt, da letztere aufgrund der zu hohen Wärmeabfuhr auf einen sehr langsamen Volumenstrom hätte eingestellt werden müssen, der technisch schwer zu realisieren ist und noch schwieriger der aktuellen Leistungsstufe angepasst werden kann (Regelung am unteren Grenzbereich bzgl. des Volumenstroms).

Alle Kühlkreisläufe sowie potentiell kritische Bauteile des Brenners werden an verschiedenen Stellen durch eingebaute Thermoelemente auf ihre Temperatur hin überwacht. Abhängig von diesen Messwerten erfolgt die Regelung der Durchflussmengen in den Kühlkreisläufen.

Zündung

Der Brenner wird elektrisch mit einem 0,5 mm dicken Platindraht gezündet. Die Zündvorrichtung wird in den Brenner eingeführt, so dass sich der Platindraht über dem Außenbrenner befindet. Der Strom wird angelegt, bevor der Brennstoff in die Brennkammer eintritt, um eine Verpuffung innerhalb des Brennergehäuses zu verhindern. Es muss ein Strom von ca. 13,5 A aufgebracht werden, um das Methan-Luft-Gemisch des Außenbrenners zu zünden. Nach erfolgter Zündung wird die Zündvorrichtung stromlos geschaltet und wieder in die Wand des Brennergehäuses zurückgezogen. Im Anschluss wird der Brennstoff für den Innenbrenner zugeschaltet und durch die Flamme des Außenbrenners entzündet.

Sicherung gegen zu hohen Druck und/oder Temperatur

Zur Sicherung des Brenners ist im Wärmeübertrager (siehe Abbildung 21) eine Aufnahme für eine Berstscheibe eingelassen. Diese bricht bei 43 bar und 200°C [8] und verhindert so unzulässig hohe Betriebsdrücke oder Temperaturen, die sonst unter Umständen zum Bersten der Konstruktion führen können.

Sicherung gegen Flammenrückschlag

Da die Gasströme von Innenbrenner und Außenbrenner vorgemischt sind, ist ein Flammenrückschlag bis zu den Mischkammern (siehe Abbildung 20) möglich. Für den Außenbrenner

wird dies durch die wassergekühlte Sintermatrix (siehe Abbildung 18) des Flammenhalters verhindert. Da die Sintermatrix des Flammenhalters des Innenbrenners nicht mit Kühlkanälen versehen werden kann (zu starke Störung der Flamme), ist eine zweite Sintermatrix als Flammensperre unterhalb des Kupferzylinders verbaut (siehe Abbildung 18).

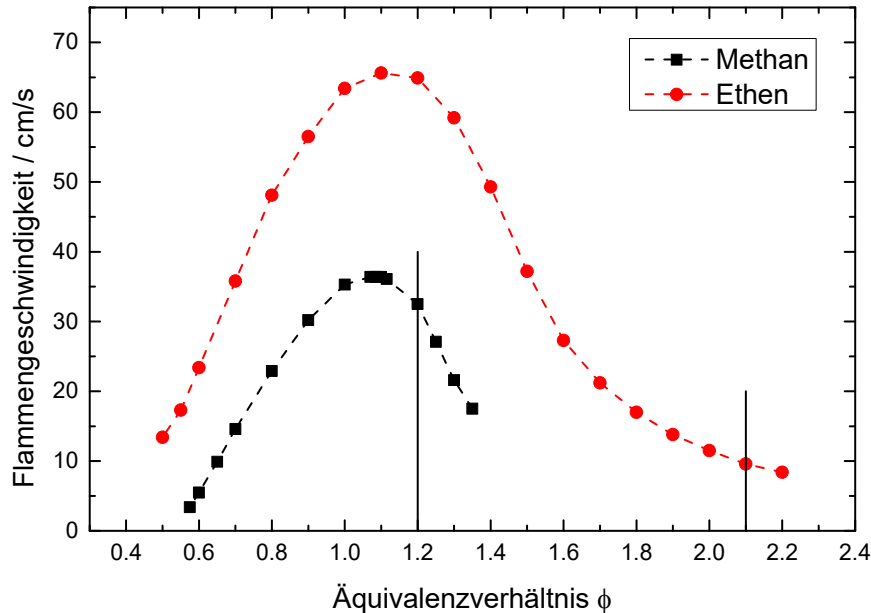


Abbildung 22: Flammengeschwindigkeit als Funktion der Stöchiometrie [135]
(Markierungen zeigen die jeweiligen Äquivalenzverhältnisse des Außen- und Innenbrenners)

Die Flammenausbreitung ist durch Wärmeleitung und Diffusion von Radikalen bestimmt. Eine Flammensperre in Form einer Sintermatrix beeinträchtigt die Wärmeleitung im Gas so stark, dass eine Flammenausbreitung durch die Matrix hindurch nicht möglich ist. Die Ursache hierfür ist die Wärmeabgabe an die Wand. Je kleiner der Strömungsquerschnitt ist, desto größer ist das Verhältnis von Wand zu freiem Querschnitt. Betrachtet man ein fiktives Rohr konstanter Länge, so verkleinert mit sich mit sinkendem Innendurchmesser der Querschnitt (πr_i^2) zur zweiten Potenz, die Wandfläche ($2\pi r_i L$) jedoch nur zur ersten. Es ist bei diesem Prozess zu beachten, dass die Wandkühleffekte nur vorhanden sind, wenn die Wand (in diesem Fall die Sintermatrix) ausreichend kalt ist. Wird die Sintermatrix durch mangelnde Kühlung zu heiß, wird diese Sicherungsmaßnahme als Flammensperre unwirksam.

Der beschriebene Prozess der Wandkühlung als Flammensperre wird nur dann relevant, wenn die Flamme droht zurückzuschlagen. Solange die Flamme durch den Flammenhalter stabilisiert wird, ist die Strömungsgeschwindigkeit an der Flammenfront gleich der Flammengeschwindigkeit. Aus dieser Folge ergibt sich für den Brennerbetrieb, die Flammengeschwindigkeit gerade im Hochdruck aus Sicherheitsgründen nicht zu erhöhen. Deshalb ist bei einer Änderung der Betriebsbedingungen (z. B. Druck) darauf zu achten, die Flammen stets auf der fetten Seite zu ändern – so bei einer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit zuerst den Brenngasmassenstrom zu erhöhen und im Anschluss den Luftmassenstrom nachzuregeln. Abbildung 22 zeigt die Flammengeschwindigkeit der Ethen/Luft-Flamme des Innenbrenners sowie der Methan/Luft-Flamme des Außenbrenners jeweils als Funktion des

Äquivalenzverhältnisses. Man sieht an den Kurvenverläufen die Notwendigkeit für die beschriebene Vorgehensweise. Erhöht man (z.B. bei einer Druckerhöhung) zuerst den Brenngasstrom und anschließend den Luftstrom, bewegt man sich von den eingezeichneten Markierungen auf den Kurvenverläufen zunächst nach rechts (Erhöhung des Brenngasmassenstroms) und anschließend wieder zurück bis zur Markierung (Nachziehen des Luftmassenstroms). Bei einer Druckreduzierung (bei konstanter Frischgasgeschwindigkeit) ist folglich in umgekehrter Reihenfolge vorzugehen: zuerst ist der Luftmassenstrom zu reduzieren und im Anschluss der Brenngasmassenstrom.

Translation des Brenners

Der Brenner ist auf einer xyz-Translations-Anlage montiert, die es erlaubt, den Brenner in alle Richtungen zu verfahren. Dies ermöglicht es, alle optischen Komponenten an ihrem Platz zu belassen und so aufwendige Neukalibrierungen zu vermeiden. Die Optik bleibt fest und das Messobjekt wird verfahren.

4.5 Alternative Konzepte für Brennermatrizen

Dieses Kapitel ist inhaltlich identisch mit Inhalten einer eigenen Veröffentlichung (Erstautorschaft) [125].

Die mangelhafte Wärmeabfuhr, auch direkt an der Matrix der Innenbrenners, war ein zentraler Faktor im Rahmen der Vorarbeiten am Hochdruckbrenner [8], der Messungen über 10 bar unmöglich machte. Die Matrix am Innenbrenner konnte aufgrund der geringen Größe ($d = 20 \text{ mm}$, $h = 10 \text{ mm}$) nicht mit konventionellen Kühlkanälen (Aufbau der Sinterplatte um Kupferrohre herum) versehen werden, wie sie im Außenbrenner umgesetzt sind. Das Verhältnis der Größe der Kühlkanäle wäre zu groß im Vergleich zum Gesamtvolumen der Matrix und würde sich so deutlich auf das Strömungsprofil der rußenden Flamme auswirken. Aus diesem Grund wurde ein alternativer Herstellungsansatz für die Brennermatrix des Innenbrenners getestet, bei dem es möglich ist, sehr feine Kühlkanäle innerhalb der Matrix aufzubauen.

Es wird an dieser Stelle vorweg genommen, dass dieser Ansatz nicht zum gewünschten Erfolg führte und diese neuen Matrizen folglich nicht für die beschriebenen Messungen am Hochdruckbrenner eingesetzt wurden. Jedoch wurden diese neuartigen Matrizen mit dem Strahlschmelz-Verfahren hergestellt, welches in den letzten Jahren stark weiterentwickelt wurde und es folglich möglich sein sollte, in zukünftigen Forschungsprojekten mit dieser Technik die hier aufgezeigten Grenzen zu überwinden.

Das Ziel der Entwicklung einer neuen Fertigungstechnologie für Brenner-Matrizen war die parallele Erfüllung zweier Anforderungen: eine homogene Frischgas-Zufuhr (siehe Abbildung 23) und die Möglichkeit, innerhalb der Matrix gasdichte Kanäle zur Kühlung zu realisieren, auch in Objekten kleiner geometrischer Abmessungen. Im Rahmen des nachfolgenden Konzepts wurde die Technologie des Strahlschmelzens aus der Familie der generativen Fertigungstechnologien für diesen Zweck genutzt.

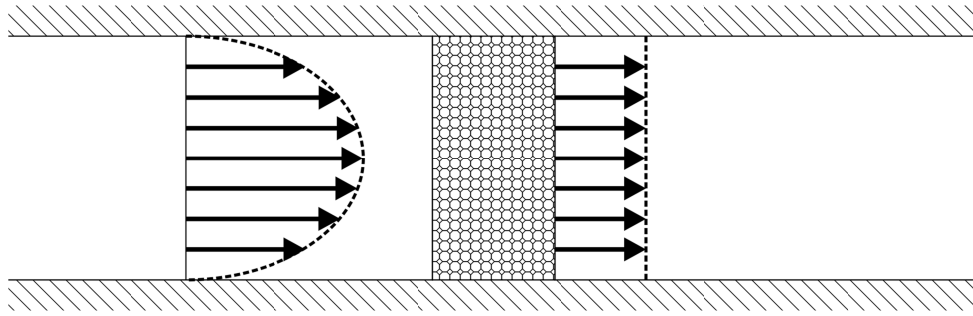


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Homogenisierung eines Rohr-Strömungsprofils durch eine Brennermatrix (siehe Text: Anforderung der homogenen Frischgas-Zufuhr)

Additive Fertigungstechnologien ermöglichen die Herstellung von festen 3D-Modellen mit hoher Komplexität [136]. Sie unterscheiden sich von herkömmlichen Verfahren dadurch, dass die Modelle schichtweise durch additives Verbinden des Grundmaterials (z.B. Pulver) zu einem Gesamtmodell aufgebaut werden. Dies geschieht direkt auf der Grundlage der digitalen 3D-CAD-Daten. Konventionelle Verfahren sind dagegen in der Regel subtraktiv, das heißt es wird Material von einem Ausgangsvolumen entfernt. Additive Fertigungstechnologien leisten somit einen wertvollen Beitrag zur Entwicklung individueller und innovativer Produkte. In vielen Anwendungsbereichen sticht dabei die Methode des Strahlschmelzens hervor – als alternative Lösung im Vergleich zu herkömmlichen Herstellungsverfahren wie Sintern in der Pulvermetallurgie. Diese Entwicklung zur innovativen Herstellung von Metallteilen wird verstärkt durch den Einsatz von Ein-Komponenten-Pulvermaterialien, die Serienmaterialien entsprechen. Dies führt auch zu neuen Entwicklungs- und Anwendungspotenzialen [137, 138], wie die im Rahmen dieser Arbeit individuelle Fertigung von Brenner-Matrizen zur Stabilisierung homogen rußender Hochdruck-Vormischflammen für LII-Diagnostik.

Die Ziele zur Herstellung dieser alternativen Sintermatrizen sind in mehrere Schritte unterteilt. Zunächst ist es sehr wichtig, Matrizen zu produzieren, die mindestens so gut sind wie die üblicherweise eingesetzten Sinterwerkstoffe. Die Technologie des Sinterns ist seit vielen Jahren etabliert, während die Forschung zur Untersuchung der Chancen und Grenzen der neuen Strahlschmelztechnologie für die Herstellung von Brenner-Matrizen noch am Anfang steht. Daher wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Matrizen ohne Kühlkanäle hergestellt, um Fertigungsparameter und Materialien hinsichtlich ihrer maximalen Betriebstemperaturen und ihrer thermischen Leitfähigkeit zu überprüfen und zu validieren. Die Anwendung von Prototypen höherer Komplexität ist als ein zweiter Schritt vorgesehen, wenn der erste Schritt erfolgreich absolviert wurde, was zum Zeitpunkt dieser Arbeit nicht gelang, jedoch mit zunehmendem Entwicklungsgrad des Strahlschmelzens in naher Zukunft möglich sein kann.

Der Begriff des Strahlschmelzens steht unter der Vielzahl von additiven Fertigungstechniken für die direkte Herstellung von Metallteilen in einem Pulverbett unter Verwendung eines Lasers oder Elektronenstrahls. Dieser neutrale Begriff ist relativ neu und wurde erstmals in der VDI-Richtlinie 3404 festgelegt und verwendet [139]. Dort wird Strahlschmelzen auch als „*Selective Laser Melting*“ (SLM), „*Laser-Cusing*“, „*Direct Metal Laser-Sintering*“ (DMLS) oder Elektronenstrahlschmelzen (EBM) bezeichnet. Bei dieser Technik werden dreidimensionale feste Teile Schicht für Schicht aus feinem Metallpulver produziert, das von einem fokussier-

ten Laserstrahl lokal aufgeschmolzen und mit der darunter liegenden Feststoffschicht verbunden wird (vgl. Abbildung 24).

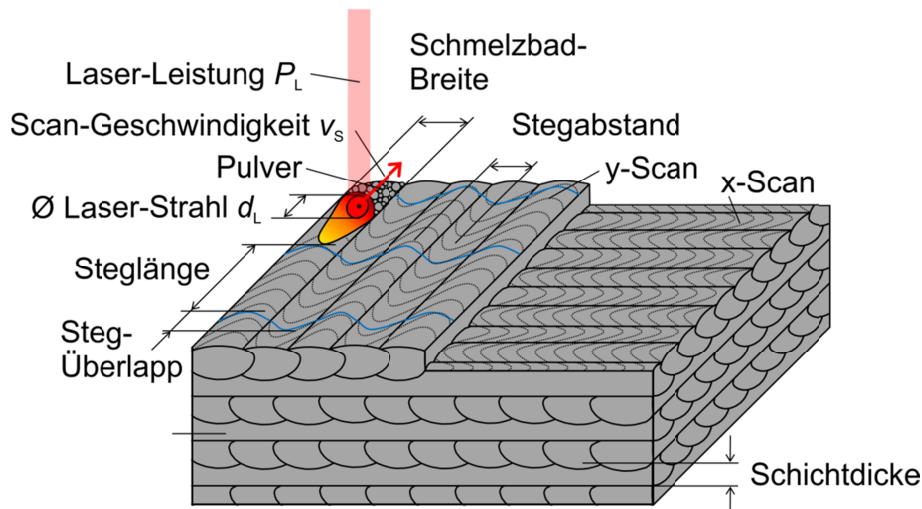


Abbildung 24: Schematische Darstellung des Strahlschmelzens [136]

Um einen breiten Bereich von Anwendungen abzudecken stehen verschiedene metallische Materialien für das Strahlschmelzen zur Verfügung. Diese sind z.B. rostfreier Stahl, Werkzeugstahl, Kobalt-Chrom, Aluminium, Titan usw. Einige der wichtigsten Materialien sind in der folgenden Tabelle 4-3 dargestellt.

Material	Edelstahl GP1 *	Bronze- Legierung DM20 *	Hastelloy X **	Kobalt-Chrom- MP1 *
Max. Betriebs- temperatur [°C]	≈ 550	≈ 400	≈ 1200	≈ 1150
Wärmeleit- fähigkeit [W / (m K)]	13–16	30	9–27	13–33
Anwendungen	Engineering- Anwendungen Serienprodukte	Werkzeugein- sätze Prototypen- Teile	Gasturbinen Verbrennungs- Komponenten	Turbinen Medizinische Implantate

Tabelle 4-3: Typische metallische Materialien zur Verwendung für Strahlschmelzen

* Datenblätter - EOS GmbH Electro Optical Systems

** Datenblatt - Haynes International

Die für die Brenner-Matrizen geforderte, funktionelle poröse Struktur wird erzeugt durch die Anwendung einer bestimmten Scan-Strategie in Bezug auf den Laserstrahl. Aus diesem Grund werden die zugehörigen Einfluss-Parameter untersucht und auf Werte eingestellt, die einen späteren Gas-Durchflusses durch die Probe erlauben anstatt eine nahezu 100%-dichte Struktur zu erzeugen. Im Detail kann die Scan-Strategie, die für die Untersuchung verwendet wird, wie folgt erklärt werden: Die ungerade nummerierten Schichten der porösen Struktur

werden in Scan-Linien parallel zur x -Richtung des Koordinatensystems aufgeschmolzen (grüne Farbe in Abbildung 25) mit einem bestimmten Abstand zwischen den Stegen (siehe Abbildung 24). Im Gegensatz dazu liegt die Scan-Richtung der gerade nummerierten Schichten entlang der Querlinien (y -Richtung). Diese Strategie erzeugt eine Gitterstruktur aus zwei aufeinanderfolgenden Schichten mit einer definierten "Porengröße". Die gewünschte Porosität des Materials wird durch den Prozess selbst gesteuert – daher müssen diese Gitter nicht im Detail konstruiert werden. Lediglich die Hüllkurven der jeweiligen Abschnitte der Probe werden konstruktiv definiert (CAD), um je nach der auf den Abschnitt angewendeten Scan-Strategie eine poröse oder dichte Struktur zu erzeugen.

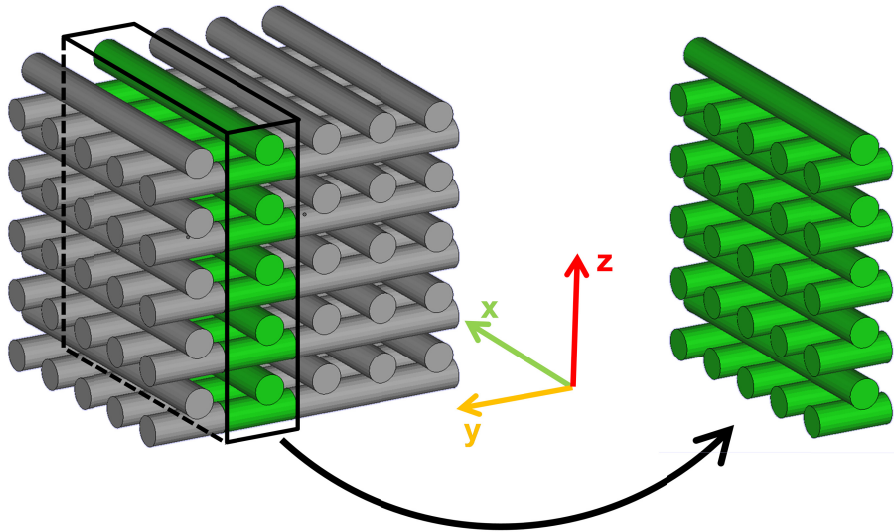


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Gitterstruktur für die Scan-Strategie zur Herstellung der Brennermatrizen [136]

Mit dieser Technik können Brenner-Matrizen hergestellt werden, die eine periodische Struktur in den jeweiligen Schichten aufweisen (entlang der z -Achse in Abbildung 25). Die Stege besitzen dabei einen typischen Durchmesser von ca. $150\ \mu\text{m}$. Es ist auch möglich, sehr komplexe Strukturen wie dichte und sogar gasdichte Kühlkanäle im Inneren der porösen Struktur zu erzeugen. Dies ist eine wichtige Verbesserung bei der Herstellung von Brenner-Matrizen mit kleinen Abmessungen, wie sie typischerweise in vorgemischten rußenden Hochdruckbrenner benutzt werden, die mit großen Wärmeströmen zurecht kommen müssen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Brenner-Matrizen ohne Kühlrohre konstruiert und hergestellt unter der Anwendung verschiedener Prozessparameter wie Laserleistung, Scan-Geschwindigkeit und Steg-Abstand benachbarter Linien. Das Material, das für die Matrizen verwendet wurde, ist Hastelloy X (siehe Tabelle 4-3). Die neuen Matrizen werden für identische Brenner-Betriebsbedingungen mit herkömmlichen Sinterplatten verglichen.

Abbildung 26 zeigt Ausschnitte von zwei hergestellten Brenner-Matrizen mit unterschiedlichen Steg-Abständen (200 bzw. $300\ \mu\text{m}$).

Herstellungsverfahren	Strahlschmelzen	Strahlschmelzen	Strahlschmelzen	Sintern
Material	Hastelloy X	Hastelloy X	Hastelloy X	Siperm R10
Stegabstand	300 μm	250 μm	200 μm	–
Index	BM_300	BM_250	BM_200	SI

Tabelle 4-4: Übersicht über die charakterisierten Brenner-Matrizen und die in dieser Arbeit verwendeten Indizes (BM = „beam melting“)

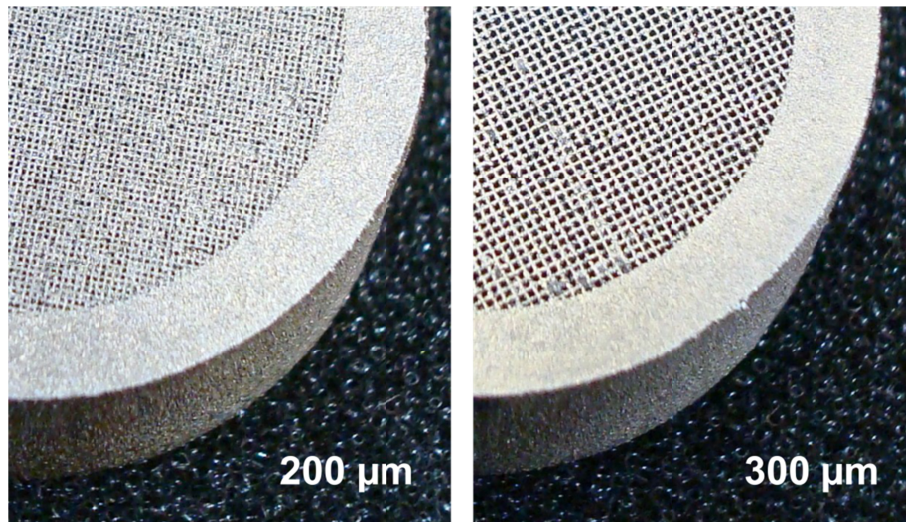


Abbildung 26: Ausschnitte der mit dem Strahlschmelz-Verfahren hergestellten Brennermatrizen für zwei verschiedene Stegabstände (links 200 μm , rechts 300 μm)

In Abbildung 26 erkennt man zudem den Übergang von der porösen Struktur zum festen Material. Der Unterschied ist dabei ausschließlich das Ergebnis der verschiedenen Scan-Strategien.

Die endgültige Form der Brenner-Matrizen wird maschinell nachbearbeitet, um sie in den Hochdruckbrenner einbauen zu können [8, 34]. Die Nachbearbeitung ist nötig, da mit dem vorgestellten Verfahren des Strahlschmelzens an den Seiten keine gleichmäßig glatten Oberflächen generiert werden können. Aus diesem Grund werden die Brenner-Matrizen im Durchmesser mit einem Übermaß von wenigen Millimetern gefertigt und anschließend konventionell auf Maß abgedreht.

Der Hochdruckbrenner ist in einer Schalenbauweise ausgeführt. Dies bedeutet, dass man, um an die Komponenten zu gelangen, die ganz innen liegen (Brenner-Matrix), nahezu den gesamten Brenner zerlegen muss. Um dieses sehr aufwendige Auswechseln der inneren Matrix des Hochdruckbrenners zu umgehen, wurde ein Hilfsbrenner konstruiert und gefertigt, um die neuen Matrizen bei Atmosphärendruck zu testen. Abbildung 27 zeigt eine 3D-CAD-Darstellung des Hilfsbrenners. Die Aufnahme für die Sintermatrix ist dabei identisch mit der des Hochdruckbrenners, jedoch ohne umhüllenden Außenbrenner und Luft-Hüllstrom. Man erkennt im unteren Bereich die Zuführung des Brenngas-Luftgemischs. Im oberen Bereich sind zwei Rohre für den Zu- und Ablauf des Kühlwassers erkennbar. Das innere des Hilfsbrenners ist mit Edelstahlwolle sehr dicht gefüllt, um das Einströmen des Brenngas/Luft-Ge-

mischs aus dem Rohr zu verzögern und es möglichst homogen innerhalb des Hilfsbrenners zu verteilen.

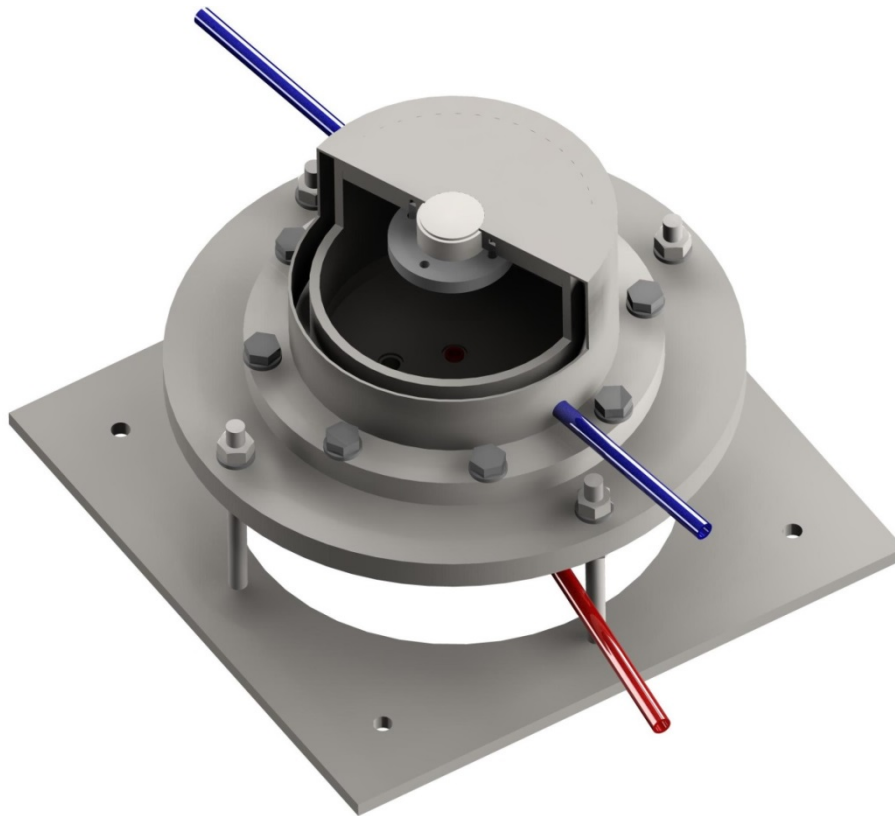


Abbildung 27: Atmosphärendruck-Testbrenner zur Aufnahme der verschiedenen Brennermatrizen in der Oberplatte (Schnittzeichnung); die Gasleitung (C_2H_4 -Luft-Gemisch) ist rot dargestellt, Wasserleitungen sind blau dargestellt

Die Gaszuführung erfolgt analog zum Hochdruckbrenner (vgl. Abbildung 20), jedoch mit Ausnahme der Zuführung für den Außenbrenner (CH_4 und Luft) und den Hüllstrom (Luft), sowie die Abgasführung (Brenner brennt frei unter Abzug). Eine geeignete Einhausung auf dem optischen Tisch schützt die Flamme vor Luftströmungen im Aufstellungsraum. Zur Detektion der Flamme wird, wie in Abbildung 28 skizziert, das Flammenleuchten (Chemilumineszenz & Ruß-Inkandeszenz) im sichtbaren Spektralbereich, zweidimensional orts aufgelöst durch eine nicht verstärkte, rückwärtig belichtete CCD-Kamera (SI) aufgenommen. Um die Lichtintensität in Richtung der CCD-Kamera auf Werte unter dem Sättigungsniveau zu reduzieren, wurden Neutraldichte-Filter (ND) eingesetzt.

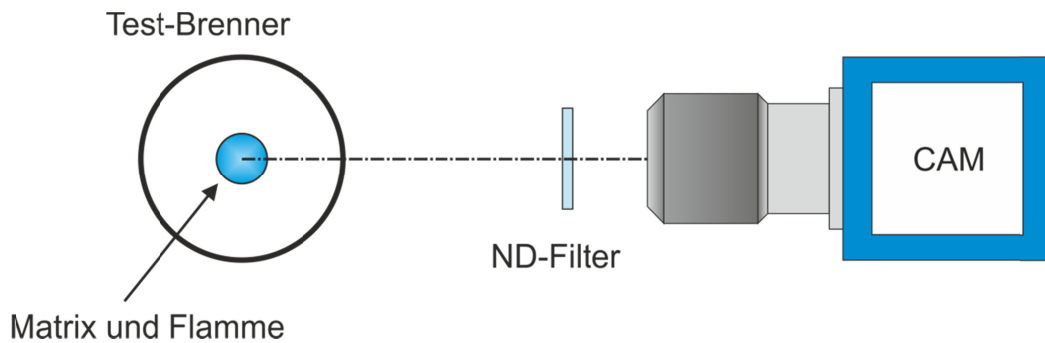


Abbildung 28: Experimenteller Aufbau zur Charakterisierung des Flammenleuchtens (Chemilumineszenz & Ruß-Inkandeszenz) der verschiedenen Brenner-Matrizen

Die minimale Belichtungszeit der Kamera, einschließlich der Zeit für das Auslesen der Pixel und die mechanische Verschluss-Bewegung, beträgt 5 ms. Für die Messungen wurde eine Belichtungszeit von 100 ms gewählt. In einem Abstand von 47 mm von der Brennerachse erzeugt ein Nikon-Objektiv (Brennweite 105 mm, $f_{\#}$ 2.8) Bilder der Größe $53 \times 35 \text{ mm}^2$. Diese wurden auf eine Größe von jeweils $34 \times 20 \text{ mm}^2$ zugeschnitten.

Um die auf dem Test-Brenner stabilisierten Flammen zu charakterisieren, wurden für die neue Matrix mit dem Stegabstand $300 \mu\text{m}$ die Rußgrenze und die Stabilitätsgrenze [127] der Flammen bestimmt. Dies wurde durch Variation des Kohlenstoff-Sauerstoff-Verhältnisses (C/O) für eine konstante Frischgasgeschwindigkeit durchgeführt. Die Rußgrenze ist erreicht, wenn mit steigendem C/O-Verhältnis (fetter werdende Flamme) die erste sichtbare Ruß-Inkandeszenz in der Flamme beobachtet werden kann. Die Stabilitätsgrenze wird dagegen erkannt, wenn mit weiter steigendem C/O-Verhältnis keine flache Flammenfront mehr über der Brennerplatte stabilisiert werden kann.

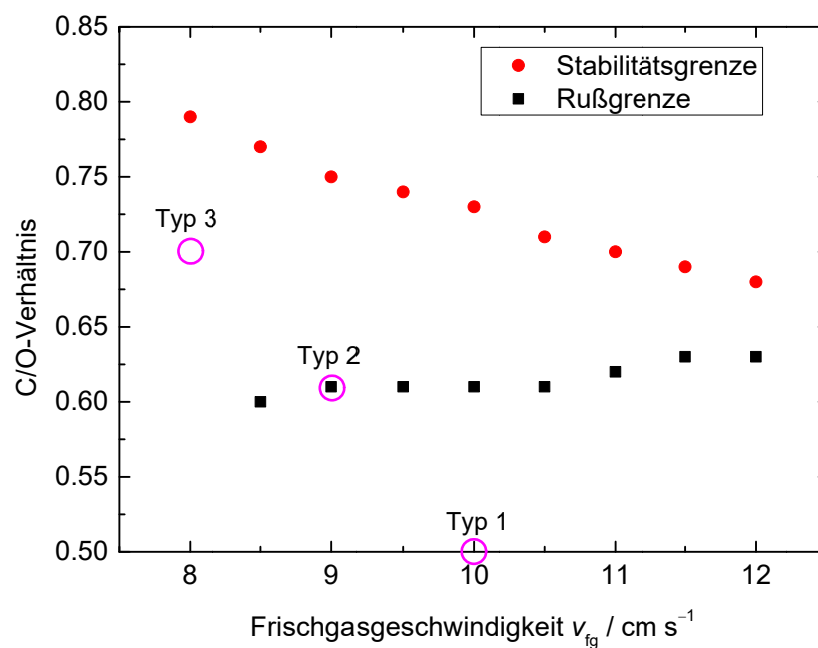


Abbildung 29: Charakterisierung des Test-Brenners für variierende Frischgasgeschwindigkeiten $v_{fg} / \text{cm s}^{-1}$ (Matrix BM_300), Magenta-farbene Kreise repräsentieren die drei untersuchten Flammentypen (siehe Text)

Wie in Abbildung 29 gezeigt, steigt die Rußgrenze leicht mit steigender Frischgasgeschwindigkeit und die Stabilitätsgrenze sinkt. Um die neuen Brenner-Matrizen zu charakterisieren, wurden sie mit drei verschiedenen, vorgemischten Ethylen / Luft-Flammen betrieben. Typ 1 ist eine nicht-rußende Flamme ($C/O = 0,5$) mit einer Frischgasgeschwindigkeit von $v_{fg} = 10 \text{ cm s}^{-1}$, um das Flammenleuchten der Flammenfront ohne Ruß-Inkandeszenz zu charakterisieren. Typ 2 ist eine Flamme an der Rußgrenze ($C/O = 0,61$) mit einer Frischgasgeschwindigkeit von $v_{fg} = 9 \text{ cm s}^{-1}$, um den Bereich zu identifizieren, in dem die erste Ruß-Inkandeszenz sichtbar wird. Typ 3 ist schließlich eine (stark) rußende Flamme ($C/O = 0,7$) mit einer Frischgasgeschwindigkeit von $v_{fg} = 8 \text{ cm s}^{-1}$, die (im Wesentlichen) der rußenden Flamme des Hochdruckbrenners entspricht.

Typ 1 – Nicht-rußende Flamme ($C/O = 0,5$)

Wie zuvor beschrieben, repräsentieren alle folgenden Bilder mit einer Größe von $34 \times 20 \text{ mm}^2$ einen Nahbereich des Brenners, der die Flammenfront in der Nähe der Brenneroberfläche sowie das angrenzende Abgas und die gesamte Breite der Flamme zeigt. Abhängig von der Art der Brenner-Matrix sind die Bilder mit "SI" (Sinterplatte) oder, für die neuen Matrizen, der Kombination von "BM" („*beam melting*“ = Strahlschmelzen) und dem Stegabstand (200, 250 oder 300) in μm gekennzeichnet.

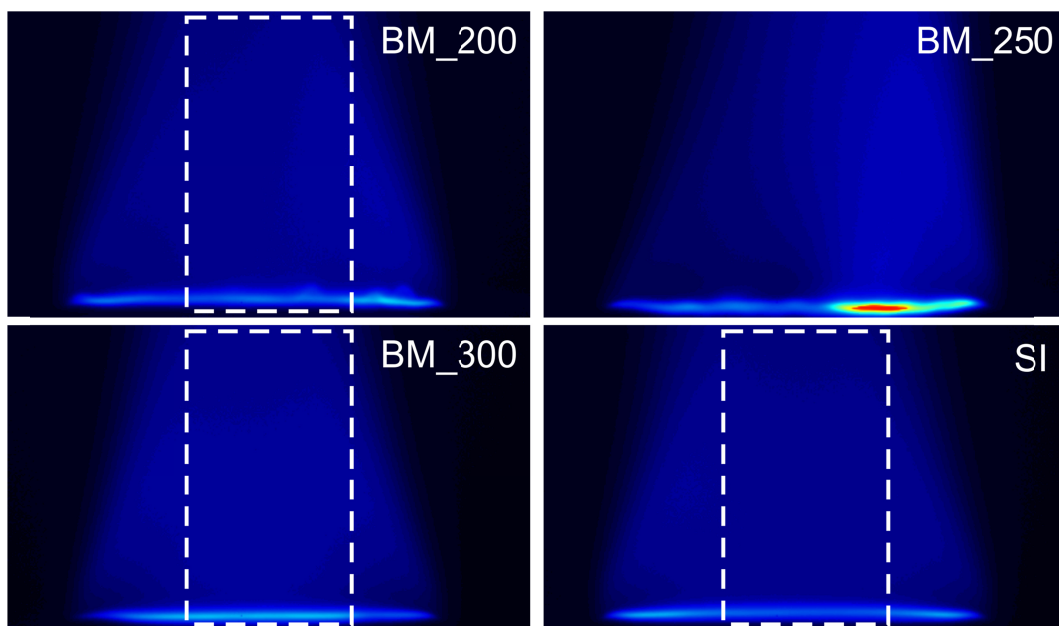


Abbildung 30: Typ 1 – Nicht-rußende Flamme ($C/O = 0,5$): Aufnahmen (mit Filter ND 0,7) der Chemilumineszenz der durch die Brenner-Matrizen stabilisierten Flammen; Konventionelle Sintermatrizen sind mit „SI“ gekennzeichnet, durch Strahlschmelzen hergestellte Matrizen mit der Kombination aus „BM“ und dem Stegabstand in μm

Im Abbildung 30 sind Bilder der Chemilumineszenz der nicht-rußenden Flamme ($C/O = 0,5$) für die drei verschiedenen neuartigen Strahlschmelz-Matrizen (BM) sowie für die konventionelle Sintermatrix gezeigt. Bei allen Messungen wurde ein Neutraldichte-Filter (ND-Filter) mit einer optischen Dichte von 0,7 verwendet. Die weiß-gestrichelten Rechtecke zeigen die Bereiche, in denen vertikale Profile gebildet werden. Dabei werden die Datenpunkte der vertikalen

len Profile jeweils über die Breite der Rechtecke gemittelt. Horizontale Profile werden ausschließlich im Bereich der Flammenfront über die Höhe gemittelt (drei Pixelreihen).

In Bezug auf die Homogenität der Flammenfront zeigen die zwei neuen Matrizen mit den Stegabständen von 200 und 250 μm einige Unterschiede. Mögliche Ursachen hierfür können die unzureichend präzise Einstellung mehrerer Scanparameter des Strahlschmelz-Verfahrens sein – wie Laserleistung, Scangeschwindigkeit und Inhomogenität des Metallpulvers. Insbesondere die Flammenfront der Matrix mit dem Stegabstand von 250 μm zeigt einen intensiven „hot spot“ an der rechten Seite der Flamme (vgl. Abbildung 30). Aufgrund von Inhomogenität in der räumlichen Verteilung der Porengrößen in der Matrix stabilisiert sich die Flamme bevorzugt an dieser Stelle. Auf der anderen Seite zeigt die Flamme der neuen Matrix mit dem Stegabstand von 300 μm eine bessere Homogenität als die herkömmliche Sinterplatte insbesondere im Zentrum der Flammenfront. Jedoch wurde auch bewusst eine Sinterplatte benutzt, die bereits zuvor im Hochdruckbrenner Flammen bei Drücken über 10 bar stabilisierte, um so zugleich Informationen zu erhalten, wie sich die Sintermatrix unter dem starken Temperatureinfluss der Hochdruckflammen verändert. Als Folge dieser Beobachtung wurde im Hochdruckbrenner die Brennermatrix des Innenbrenners als Verschleißteil deklariert und in kurzen Abständen ausgetauscht (mindestens nach jeder abgeschlossenen Messreihe bei Drücken ≥ 10 bar).

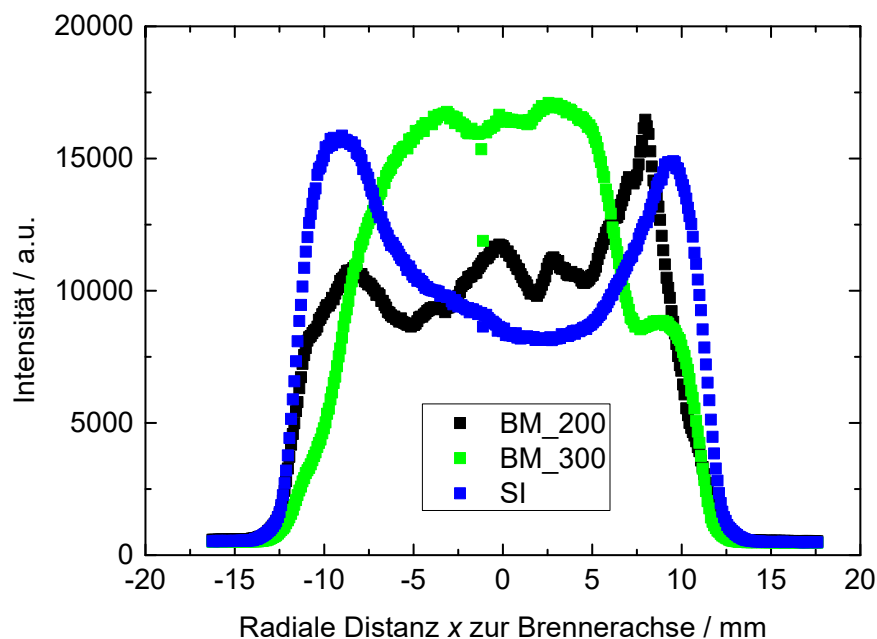


Abbildung 31: Typ 1 – Nicht-rußende Flamme ($C/O = 0,5$): Horizontale Profile der Flammen-Chemilumineszenz für die Strahlschmelz-Matrizen mit den Stegabständen 200 und 300 μm sowie für die Sintermatrix

Abbildung 31 zeigt die horizontalen Profile der in Abbildung 30 gezeigten Flammen-Chemilumineszenz jeweils über die Flammenfront für zwei der drei Strahlschmelz-Matrizen sowie für die konventionelle Sinterplatte. Diese Profile bestätigen die zuvor beschriebenen Auswertungen der Abbildung 30 in dem Sinne, dass die Flamme der Strahlschmelz-Matrix mit dem Stegabstand von 200 μm eine niedrigere Homogenität besitzt, die sich in einer un-

regelmäßigen Variation der Chemilumineszenz-Intensität über die radiale Distanz zur Brennerachse zeigt. Die ist bedingt durch eine unvollkommene Matrixstruktur aufgrund nicht ausreichend präzise eingestellter Herstellungsparameter beim Strahlschmelzen. Die grünen Symbole in Abbildung 31 zeigen die bessere Homogenität der durch die Strahlschmelz-Matrix mit dem Stegabstand von 300 μm erzeugten Flammenfront im Vergleich zur konventionellen Sintermatrix. Die Flamme der Sintermatrix zeigt eine abnehmende Intensität in der Mitte im Vergleich zu ihren Rändern an, was darauf hindeutet, dass der Gasdurchsatz hier bevorzugt am Rand der Matrix stattfindet und die Porosität in der Mitte vermindert und folglich der Strömungswiderstand erhöht ist. Wie vorab beschrieben wurde eine Sintermatrix charakterisiert, die zuvor bei Hochdruckanwendungen über 10 bar benutzt wurde. Das Profil zeigt somit deutlich den negativen Einfluss hoher Temperaturen bei Hochdruckanwendungen im Zentrum der Sintermatrix. Die Wärme kann mangels Kühlkanäle nicht ausreichend schnell an benachbarte Bauteile abgegeben werden, was offensichtlich zu einer Verdichtung des Sintergefüges in der Mitte der Matrix führt. Da dieses Wissen früh in dem Forschungsprojekt gewonnen werden konnte, wurde in der Folge im Hochdruckbrenner die Matrix des Innenbrenners in kurzen Abständen ausgetauscht, mindestens jedoch nach Messreihen bei einem Druck von 10 bar oder höher.

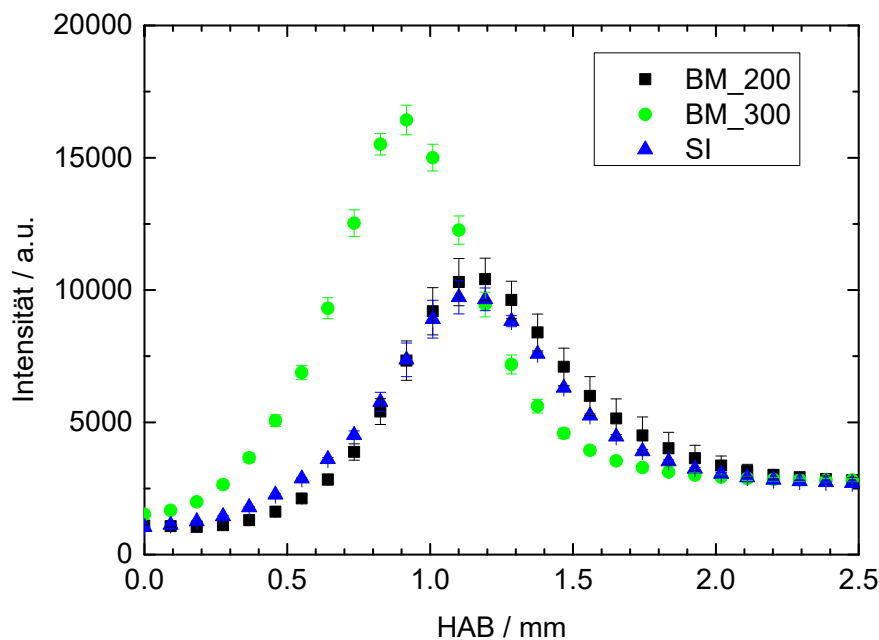


Abbildung 32: Typ 1 – Nicht-rußende Flamme (C/O = 0,5): Vertikale Profile der Flammen-Chemilumineszenz für die Strahlschmelz-Matrizen mit den Stegabständen 200 und 300 μm sowie für die Sintermatrix

Abbildung 32 zeigt die vertikalen Profile durch die Flammenfront und die Abgase entlang der Brennerachse für die Strahlschmelz-Matrizen mit den Stegabständen von 200 und 300 μm sowie der konventionellen Sintermatrix. Für diese Profile wurden die Pixel innerhalb einer Entfernung von 100 Pixelspalten ($\pm 4,6$ mm um die Mittellinie – weiß gestrichelten Rechtecke in Abbildung 30) gemittelt, um die in der Abbildung dargestellten Daten zu erzeugen (Fehlerbalken geben die Standardabweichung der gemittelten Spalten an). Man sieht, dass die Profile für die BM_200-Matrix und der gesinterten Matrix ähnlich sind. Im Gegensatz dazu ist

jedoch die Halbwertsbreite des Profils für die BM_300-Matrix kleiner und zeigt eine höhere Intensität, möglicherweise aufgrund einer besseren Homogenität der Matrix selbst oder des beschriebenen negativen Temperatureinflusses der vorher im Hochdruckbrenner eingesetzten Sintermatrix.

Typ 2 – Flamme an der Rußgrenze ($C/O = 0,61$)

In Abbildung 33 sind analog zu Abbildung 30 Lumineszenz-Aufnahmen für die unterschiedlichen Matrizen gezeigt, jetzt jedoch für die Flamme an der Rußgrenze, die zu $C/O = 0,61$ bestimmt ist. Man sieht, dass in diesem Fall sowohl für die Strahlschmelz-Matrizen mit den Stegabständen von 200 und 300 μm als auch für die gesinterte Matrix jeweils eine leichte Rußbildung in der Mitte der Flamme (gestrichelte Ellipse) stattfindet, wobei diese für letztere deutlich heller ist, als in den anderen Fällen. Ähnlich der nicht-rußenden Flamme (Typ 1) ist die Lumineszenz-Intensität der Flammenfront für die Sinter-Matrix in der Mitte schwächer als für die zwei diskutierten Strahlschmelz-Matrizen (hier nicht als Profil gezeigt), was die stärkere Rußbildung im Falle der Sinter-Matrix erklären kann.

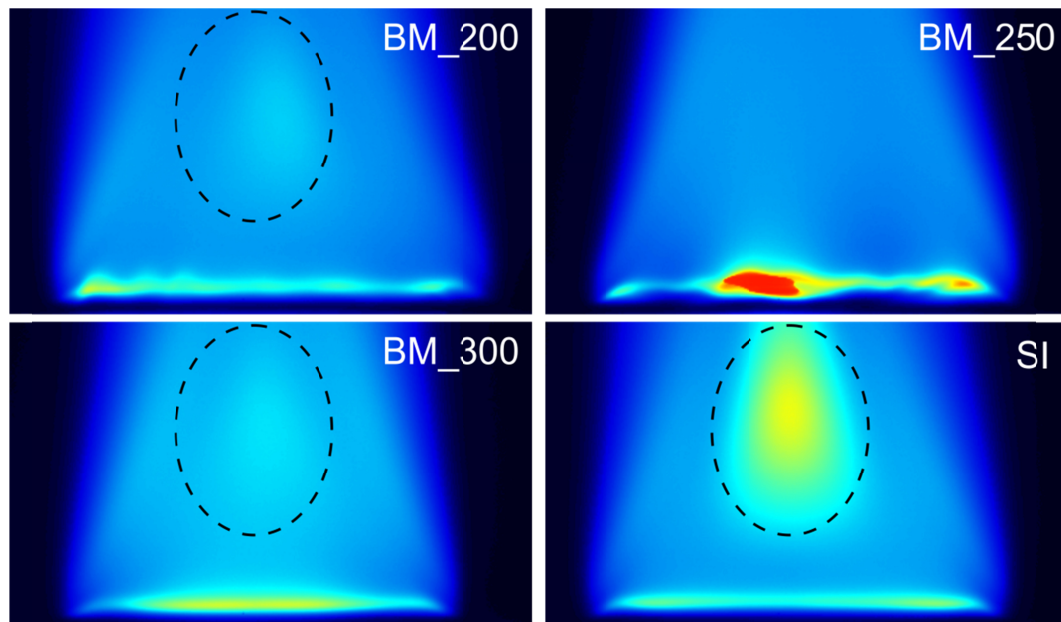


Abbildung 33: Typ 2 – Flamme an der Rußgrenze ($C/O = 0,61$): Aufnahmen (mit Filter ND 0,7) der Lumineszenz (Chemilumineszenz + Ruß-Inkandeszenz) der durch die Brenner-Matrizen stabilisierten Flammen; Konventionelle Sintermatrizen sind mit „SI“ gekennzeichnet, durch Strahlschmelzen hergestellte Matrizen mit der Kombination aus „BM“ und dem Stegabstand in μm

Die Flamme der Strahlschmelz-Matrix mit dem Stegabstand von 250 μm zeigt große Inhomogenität im Bereich der Flammenfront und keine Rußbildung im weiteren Strömungsverlauf. In Anbetracht dieser Ergebnisse wird dieser Stegabstand als kritisch deklariert, im Hinblick auf das durch die Matrix eingestellte Verhältnis von freier und erzwungener Gasströmung durch die Matrix und die gegebenen Fertigungstoleranzen der Herstell-Parameter für die Strahlschmelzverfahren wie Laserleistung, Scan-Geschwindigkeit und Homogenität des Metallpulvers (siehe Abbildung 24).

Typ 3 – Rußende Flamme ($C/O = 0,7$)

In Abbildung 34 sind die Aufnahmen der Ruß-Inkandeszenz für die verschiedenen Matrizen für die rußende Flamme ($C/O = 0,7$) dargestellt. Im Vergleich zu den Aufnahmen der Flammentypen 2 und 3 wird die Chemilumineszenz der Flammen durch die (sehr viel stärkere) Ruß-Inkandeszenz überstrahlt. Für die Messungen wurde ein Neutraldichte-Filter (ND-Filter) mit einer optischen Dichte von 2,0 verwendet.

Auch hier sind die Defizite der Strahlschmelz-Matrix mit dem Stegabstand von 250 μm deutlich erkennbar. Man sieht, dass für diesen Flammentyp durch diese Matrix keine homogene Rußzone stabilisiert werden kann.

Ähnlich zu der Sinter-Matrix zeigen die rußenden Flammen über den Strahlschmelz-Matrizen mit den Steg-Abständen von 200 und 300 μm homogen rußende Bereiche im mittleren Bereich.

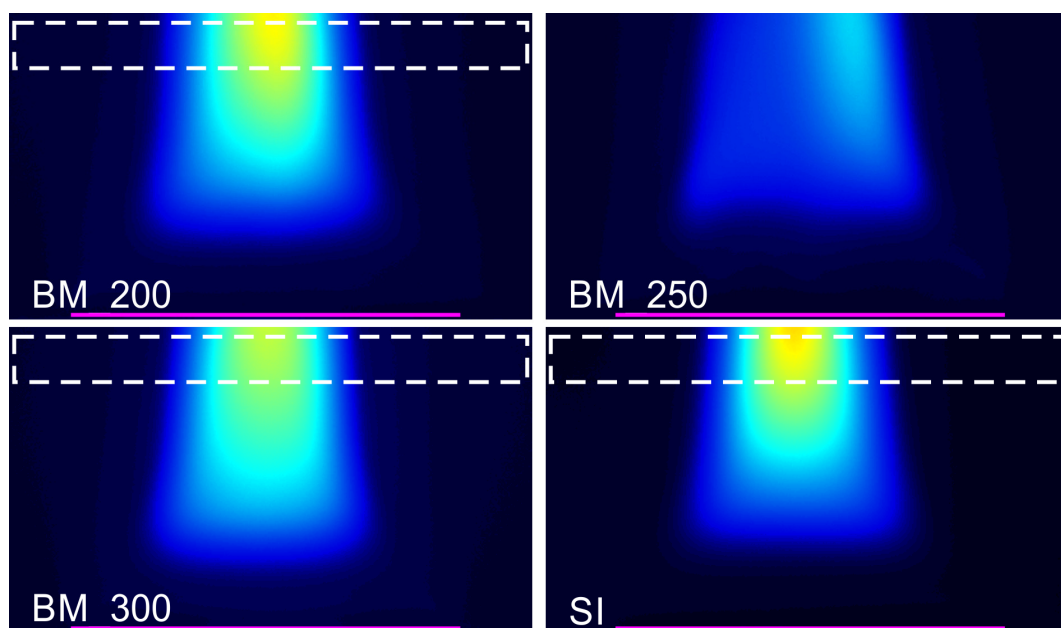


Abbildung 34: Typ 3 – Rußende Flamme ($C/O = 0,7$): Aufnahmen (mit Filter ND 2,0) der Ruß-Inkandeszenz der durch die Brenner-Matrizen stabilisierten Flammen; Konventionelle Sintermatrizen sind mit „SI“ gekennzeichnet, durch Strahlschmelzen hergestellte Matrizen mit der Kombination aus „BM“ und dem Stegabstand in μm . (Die Magenta-farbenen Linien zeigen die Position der oberen Kanten der Brennermatrix)

Abbildung 35 zeigt die horizontalen Profile der Ruß-Inkandeszenz für die rußenden Flammen der Strahlschmelz-Matrizen mit den Steg-Abständen von 200 und 300 μm sowie der herkömmlichen Sinter-Matrix. Für die Profile wurden 33 Pixelreihen (weiße gestrichelten Rechtecke in Abbildung 34), entsprechend 3 mm Höhe (17,8 mm HAB $\pm 1,5$ mm), gemittelt. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung über die gemittelten Zeilen.

Die rußenden Flammen aller drei Matrizen zeigen glatte Inkandeszenz-Profile in diesem Höhenbereich, mit Ausnahme der Tatsache, dass für die Profile der Strahlschmelz-Matrizen der Peak leicht nach rechts verschoben ist. Die maximale Inkandeszenz-Intensität ist für die zwei gezeigten Strahlschmelz-Matrizen nahezu gleich, während die Sinter-Matrix eine Flamme mit fast doppelter maximaler Inkandeszenz-Intensität stabilisiert (siehe obige Diskussion für die Flamme an der Rußgrenze).

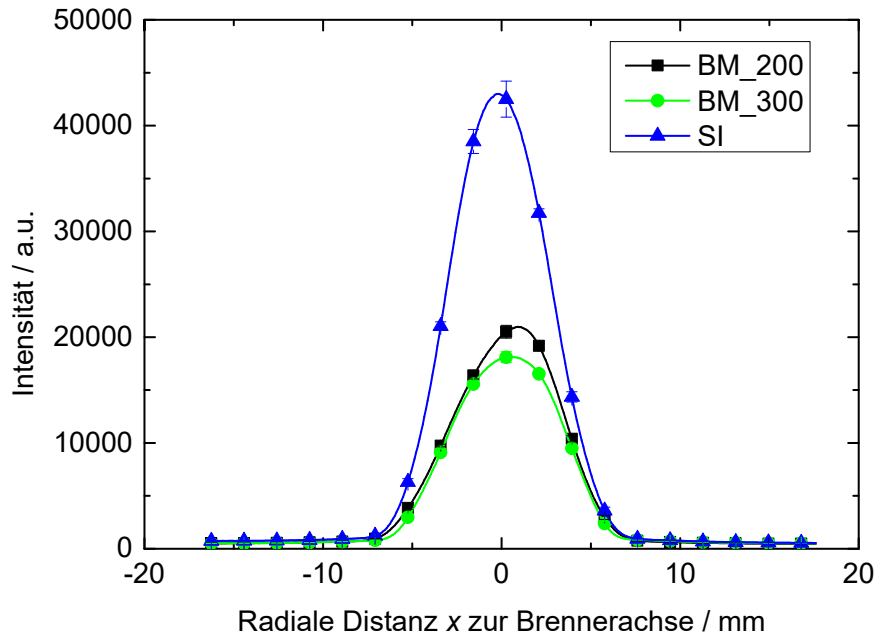


Abbildung 35: Typ 3 – Rußende Flamme ($C/O = 0,7$): Horizontale Profile (bei $17,8 \text{ mm HAB} \pm 1,5 \text{ mm}$) der Ruß-Inkandeszenz für die Strahlschmelz-Matrizen mit den Stegabständen 200 und $300 \text{ }\mu\text{m}$ sowie für die Sintermatrix

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die durch Strahlschmelz-Matrizen erzeugten Flammen, mit Ausnahme des Stegabstandes von $250 \text{ }\mu\text{m}$, nahe an die Homogenität der konventionellen Sinter-Matrizen heranreichen, jedoch ein letzter Schritt noch fehlt, um gleichwertig homogene Flammen oder gar bessere zu erzeugen. Dies wird speziell an der nicht-rußenden Flamme (Typ 1) deutlich, wo die durch die Sinter-Matrix stabilisierte Flamme einen deutlich glatteren Verlauf im horizontalen Lumineszenz-Profil zeigt. Im horizontalen Profil der rußenden Flamme (Typ 3), sind die Flammen der Strahlschmelz-Matrizen leicht nach rechts verschoben, was darauf hindeutet, dass der horizontale Anteil des Strömungsvektors unterhalb der Matrix nicht eliminiert wird (siehe Abbildung 36). Dies ist jedoch elementare Voraussetzung für das Einarbeiten von kleinen Kühlkanälen in die Strahlschmelz-Matrizen, was letztlich die Zielstellung dieses Teilprojekts war.

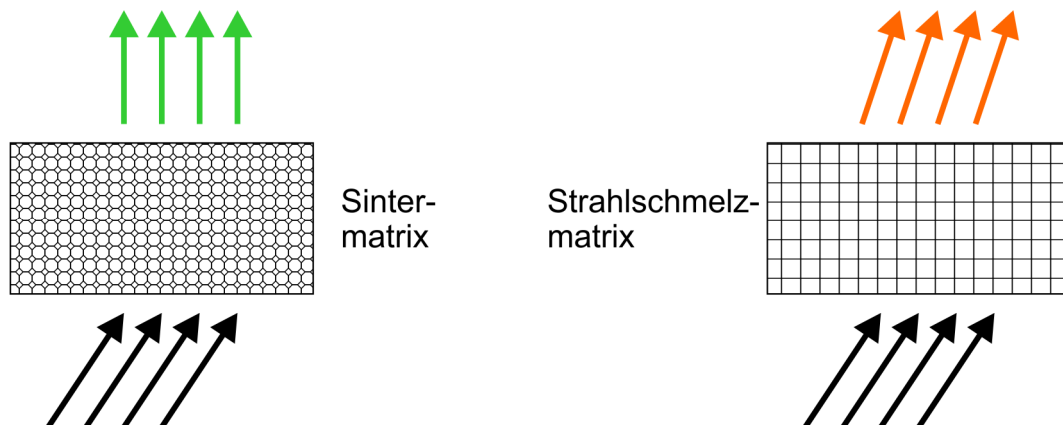


Abbildung 36: Schematische Darstellung des idealen Strömungsprofils der Sintermatrix (links) und des für die Strahlschmelzmatrizen realen Strömungsprofils (rechts) unter Annahme einer freien Strömung unterhalb der Matrix (keine Rohrströmung)

Insgesamt erzeugen diese Punkte in Summe das Bild, dass die Prozessparameter des Strahlschmelzverfahrens zum Zeitpunkt der Studie (Mitte 2012) noch nicht gut genug beherrscht werden können, um die notwendigen Strukturen zur Stabilisierung homogener Flamme zu erzeugen. Folglich wurden die Strahlschmelz-Matrizen nicht für die beschriebenen Messungen am Hochdruckbrenner eingesetzt. Das Strahlschmelz-Verfahren wurde jedoch in den letzten Jahren stark weiterentwickelt und folglich sollte es möglich sein, in zukünftigen Forschungsprojekten an die hier beschriebenen Ergebnisse anzuknüpfen und die hier aufgezeigten Einschränkungen zu überwinden.

4.6 Messaufbau – HD-Brenner

Dieses Kapitel ist, mit Ausnahme von Kap. 4.6.4, inhaltlich identisch mit Inhalten einer eigenen Veröffentlichung (Erstautorschaft) [101].

Der integrierte optische Aufbau wird für LII, Extinktion und spektral aufgelöste Pyrometrie-Messungen verwendet. Dabei sind die Laser für LII und Extinktion so angeordnet, dass sie sich innerhalb des Brenners überlagern. Die Ebene, die sich über Laser- und Brennerachse aufspannt, wird auf den (horizontalen) Detektionsspalt des Spektrometers abgebildet. So ist sichergestellt, dass alle drei Methoden räumlich denselben Bereich betrachten. Der Gesamtaufbau der optischen Diagnostik ist in Abbildung 37 schematisch dargestellt. Man sieht, wie sich im Bereich der Flamme der Dioden-Laser und der Nd:YAG-Laser überlagern.

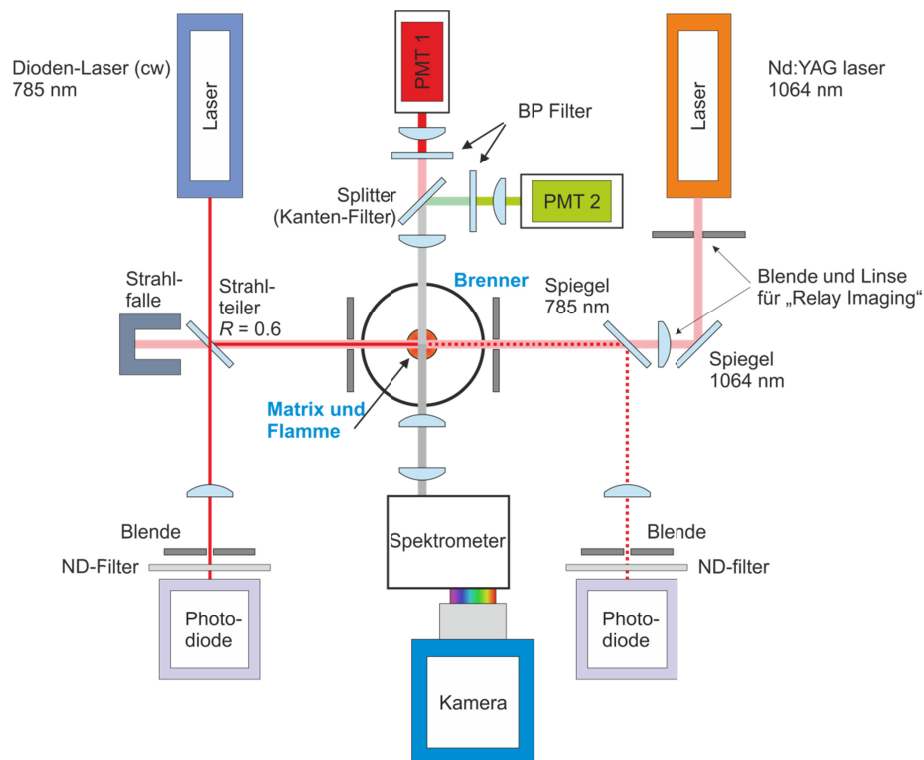


Abbildung 37: Gesamtaufbau der optischen Diagnostik am Hochdruckbrenner, BP = Bandpass-, ND = Neutraleichte-Filter

4.6.1 Messaufbau – TiRe-LII

Für das LII-Experiment wird der Strahl eines gepulsten Nd:YAG-Lasers (BMI) mit einer Wellenlänge von 1064 nm (Pulsdauer: 7 ns FWHM) horizontal durch die Druckkammer des Brenners geführt. Eine Apertur schneidet einen homogenen Bereich des Strahlprofils heraus. Dieses wird über Relay-Imaging [133] mit einer $f = 300$ mm-Linse in den Messraum geführt, um so an dieser Stelle näherungsweise ein „Top-Hat“-Profil entlang des gesamten Flamendurchmessers zu erzeugen. Abbildung 38 zeigt den schematischen Aufbau der TiRe-LII-Diagnostik:

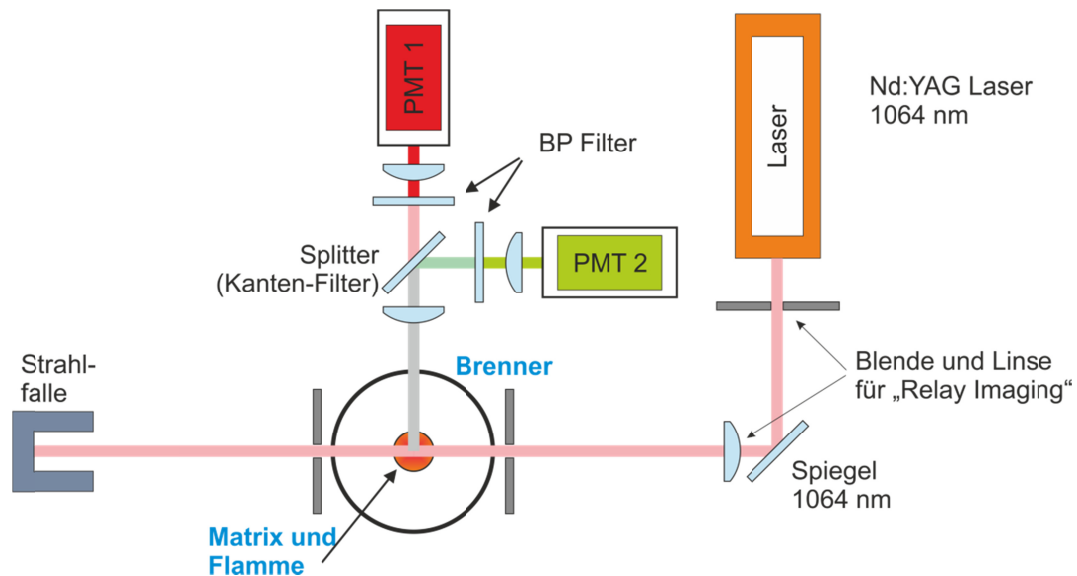


Abbildung 38: Optischer Aufbau der LII-Diagnostik

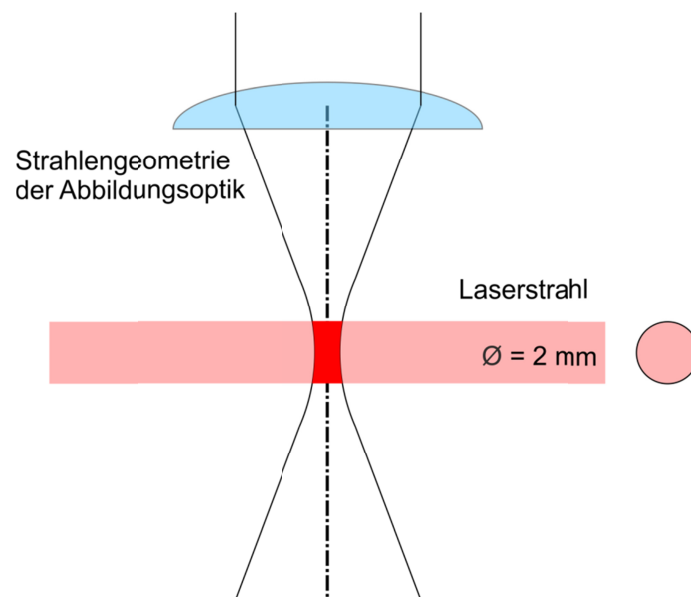


Abbildung 39: Schematische Darstellung des Probenvolumens, erzeugt aus dem durch den Laser durchstrahlten Bereich und dem Detektionsbereich – die Schnittmenge aus beiden beschreibt das Probenvolumen (rot eingefärbt)

Durch die Verwendung niedriger Laser-Energiedichten ($70\text{--}115\text{ mJ/cm}^2$) wird Sublimation von Ruß verhindert. Das LII-Signal wird von einem 2 mm dicken Bereich des Laserstrahls in der Mitte der Flamme erzeugt. Dies bedeutet, dass ein homogener Bereich des Lasers mit einem Durchmesser von 2 mm aus dem Gesamtquerschnitt entnommen (scharfkantige Blende) und in radialer Richtung zentral (die Brennerachse schneidend) durch die rußende Flamme orientiert wird. Abbildung 39 zeigt diesen Bereich im Querschnitt hellrot. Er besitzt die Geometrie eines horizontalen Zylinders. Auf der Detektionsseite wird nur ein kleiner Teil dieses Zylinders erfasst. Ideal sind dies zwei aufeinander stehende kegelähnliche Volumina, die auf der Unterseite nicht wie Kegel flach sind, sondern in einer Richtung gewölbt – mit dem Durchmesser des vom Laser angeregten Volumens (2 mm).

Das LII-Signal wird optisch auf zwei schnelle Photomultiplier (Hamamatsu R7400U-04) abgebildet, die jeweils mit einem Bandpass-Filter von $550\pm 20\text{ nm}$ bzw. $694\pm 24\text{ nm}$ (FWHM) ausgestattet sind [30].

Die Photomultiplier (PMT) sind in einem Messkopf der Firma WMT-Elektronik (ehemals Seefeldler Messtechnik) verbaut (Modell MEA 1030 V8DA) und verstärken das detektierte Strahlungssignal abhängig von der eingestellten Verstärkungsspannung U_{HV} [87]. Die Anstiegszeit des Systems (PMT + Spannungsversorgung) beträgt ca. 1,2 ns [87, 118]. Die Verstärkungsspannung U_{HV} ist eine Hochspannung im Bereich von 0–900 V und wird wiederum durch eine Steuerspannung U_e (0–10 V) geregelt. Die Verstärkungsspannung U_{HV} ist im einstellbaren Bereich linear zur Steuerspannung U_e . Die Signalspannung U_{Sig} ist wiederum linear zur einfallenden Lichtintensität. Die Abhängigkeit der Signalspannung U_{Sig} von der Verstärkungsspannung U_{HV} wird nachfolgend detailliert beschrieben. Die Verstärkungsspannung U_{HV} wurde während der Messungen so eingestellt, dass sich die Signalspannung U_{PMT} stets grob im gleichen Bereich befindet. Folglich wurde für Messungen mit einer geringen Rußkonzentration (schwaches LII-Signal) eine höhere Verstärkungsspannung für die Detektion verwendet als für Messungen an hohen Rußkonzentrationen. Eine Übersicht über die Steuer-, Verstärkungs- und Monitorspannung (Tausendstel der Verstärkungsspannung) ist in Abbildung 40 dargestellt.

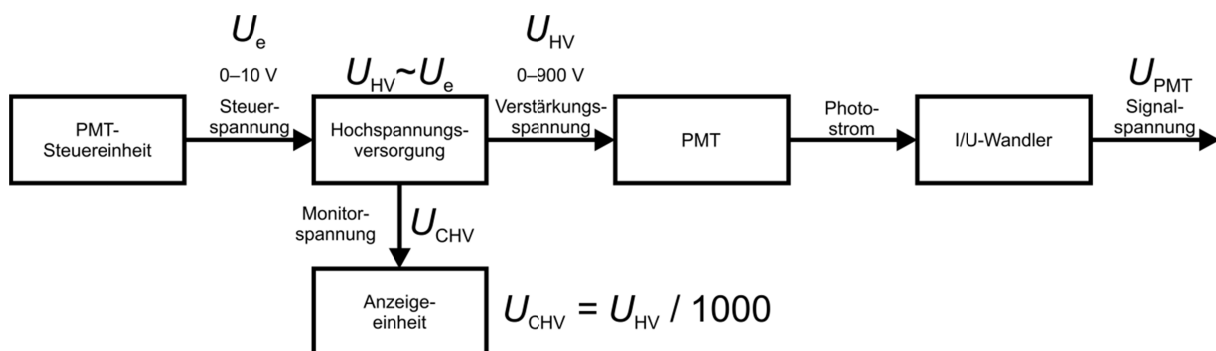


Abbildung 40: Überblick über die Spannungsversorgung der Photomultiplier (PMT)

Zur Normierung der gemessenen Signale wurde mit einem kalibrierten Strahler das ausgegebene Spannungssignal in Abhängigkeit von der Verstärkungsspannung gemessen.

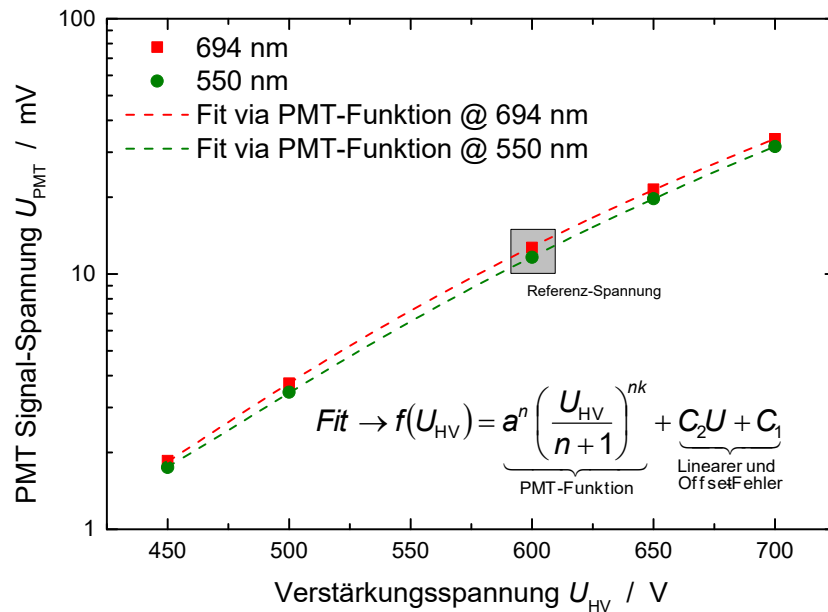


Abbildung 41: Abhängigkeit des Spannungs-Signals der verwendeten Photomultiplier (PMT) von deren Verstärkungsspannung U_{HV} (a ist eine Konstante, n ist die Anzahl der Dynoden (hier 8) und k ist mit Werten zwischen 0,7 und 0,8 bestimmt durch Struktur und Material der Dynoden [140])

Oft wird als Funktionsanpassung (Fit) an die so bestimmten Verläufe eine Exponentialfunktion verwendet (linearer Verlauf bei logarithmischer Ordinate) und die Abweichung als Drift bezeichnet. Dies ist jedoch nicht korrekt. Passt man die Kurve stattdessen mit der physikalisch exakten Funktion eines Photomultipliers (Abbildung 41) an, erhält man eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den Messwerten. Die Spannungssignale werden durch diese Funktion mit MATLAB abhängig von ihrer realen Verstärkungsspannung auf die Referenzverstärkungsspannung von 600 V (Monitorspannung 600 mV) umgerechnet.

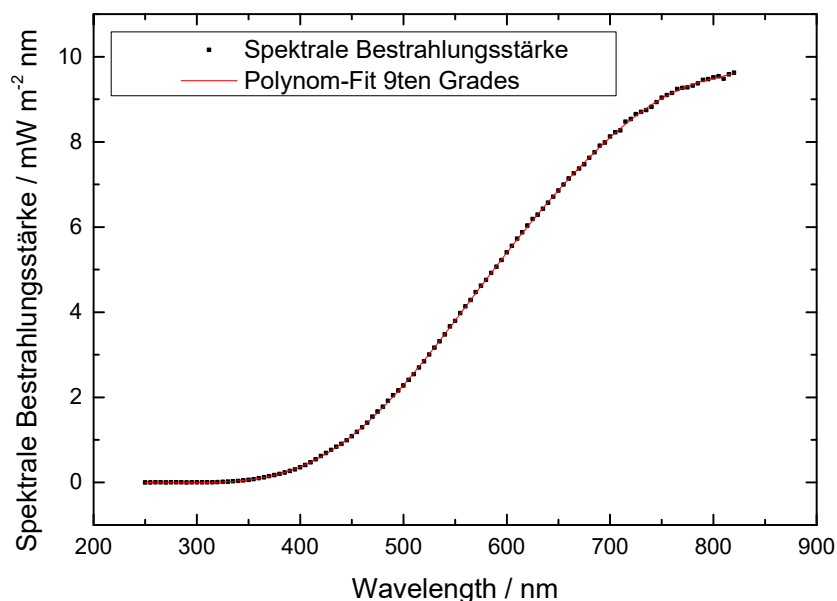


Abbildung 42: Spektrale Kalibrierung der Kombination aus Ulbricht-Kugel und drei Halogen-Lampen (je 5 W, 12 V), Quelle: Datenblatt LOT Oriel

Beide Filter-Photomultiplier-Kombinationen wurden (zusammen mit ihrer Detektionsoptik) bezüglich ihrer spektralen Abhängigkeit mittels einer Ulbricht-Kugel (LOT, K-150WH) kalibriert. In dieser Ulbricht-Kugel befinden sich drei Halogen-Lampen (je 5 W, 12 V in Serie). Das Emissionsverhalten dieser Kombination ist herstellerseitig im spektralen Bereich von 280–800 nm kalibriert und in Abbildung 42 gezeigt. Die Ulbricht-Kugel besitzt eine Bariumsulfat-Beschichtung, einen Kugeldurchmesser von 150 mm und einen Öffnungsdurchmesser von 50 mm. Über einen Silizium-Detektor mit zugehöriger Anzeige-Einheit wird die spektrale Bestrahlungsstärke detektiert. Diese kann sich mit zunehmender Lebensdauer der Halogen-Lampen verändern. Auf diese Weise ist ein Anhaltspunkt verfügbar, der angibt, wann die reale spektrale Bestrahlungsstärke nicht mehr der der Kalibrierung entspricht.

Die zeitaufgelösten LII-Signalverläufe wurden mit einem digitalen Oszilloskop (LeCroy WR 104Xi, 1 GHz, 10 GS) aufgenommen. Dabei wurden die Signale mehrerer Laserpulse (typischerweise 200) im auslesenden Oszilloskop gemittelt. Die Ansteuerung des Oszilloskops erfolgt durch LabVIEW.

Die Bestimmung des Rußvolumenbruchs f_v aus den LII-Signalen erfolgt mittels MATLAB (erste Berechnungsschritte) und Origin (finale Berechnung und Korrekturen). Dabei wird in MATLAB zunächst die Korrektur bezüglich der eingestellten Verstärkungsspannung der PMTs durchgeführt, sodass die ausgegebenen Datensätze so beschaffen sind, als wären alle Messungen mit der gleichen Verstärkungsspannung (600 V) an beiden PMTs durchgeführt worden. Zusätzlich wird eine automatische Offset-Korrektur (Offset = konstante Messwertabweichung: entspricht im Wesentlichen dem jeweiligen Eigenleuchten der Flamme) durchgeführt. Origin wird zur Strukturierung und Darstellung der Rußvolumenbrüche genutzt.

Die Bestimmung der Primärpartikelgröße d_p erfolgt mit LIISim. Die Daten des Oszilloskops werden vorher durch MATLAB-Routine so gespeichert, dass unter anderem alle Parameter der Messung wie Detektionswellenlänge, Druck, HAB usw. in einer definierten Reihenfolge im Dateinamen kodiert sind. LIISim wurde im Rahmen der Arbeit so angepasst, dass es die erforderlichen Parameter wiederum aus dem Dateinamen auslesen kann. So ist eine vollautomatische Auswertung mittels LIISim möglich, was den Vorteil bietet, auch zeitaufwendige Routinen über Nacht auf ganze Datensätze anzuwenden. Auf der anderen Seite werden so auch Eingabefehler durch den Benutzer verhindert und so die Qualität der Messergebnisse gesichert. Die beschriebene MATLAB-Routine rechnet die Signalverläufe mit Hilfe der Kalibrierfunktion (Abbildung 41) – analog der Routine zur Bestimmung des Rußvolumenbruchs – so um, als wären alle Signale mit einer Verstärkungsspannung von 600 V aufgenommen worden. Auf diese Weise konnte in LIISim ein konstanter Kalibrationskoeffizient (Verhältnis der Signalspannung von PMT 2 zu PMT 1 bei 600 V Verstärkungsspannung) hinterlegt werden.

4.6.2 Messaufbau – Extinktion

Für die Extinktionsmessungen wird ein Dauerstrich-Laser (Toptica iBEAM-SMART-785-S) anti-kollinear mit dem LII-Laser ausgerichtet, um wie beschrieben dasselbe Messvolumen zu untersuchen. Der Laser besitzt eine Wellenlänge von 785 nm, einen Strahldurchmesser von

2 mm und wurde mit einer Leistung von 4 mW betrieben. Der Strahl wird dabei elektronisch in ein Rechtecksignal moduliert. Dies hat den Vorteil, dass abwechselnd das Lasersignal und die Hintergrundstrahlung detektiert werden und so eine Korrektur der Extinktionsmessung gemäß Gleichung 3-59 ermöglicht wird.

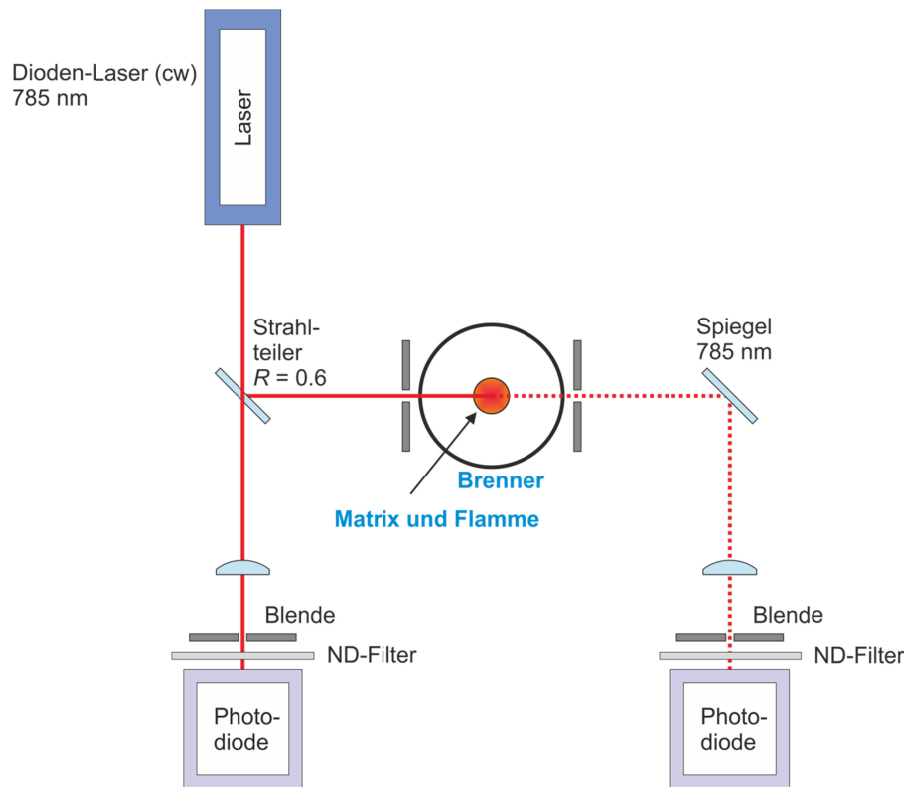


Abbildung 43: Optischer Aufbau der Extinktions-Diagnostik

Die ausgewählte Wellenlänge minimiert die Extinktion durch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) [141], sodass das Messsignal nur den Ruß repräsentiert und damit einen brauchbaren Vergleichswert zu den LII-Messungen liefert (weitere Diskussion siehe Kap. 5.7). Die durch Neutraleichte-Filter (ND-Filter) abgeschwächten Anteile des einfallenden und des durch den Brenner geleiteten Strahls, werden auf Photodioden abgebildet (Thorlabs DET100A/M, Anstiegszeit: 43 ns). Dabei erzeugt ein Strahlteiler eine geeignete Aufteilung vor dem Brenner und Sammellinsen reduzieren „Beam-steering“-Effekte. Die Spannung der Photodioden wird mittels eines digitalen Oszilloskops (LeCroy WR 104Xi, 1GHz, 10 GS, 200 Pulse gemittelt) ausgelesen. Die Ansteuerung des Oszilloskops erfolgt durch LabVIEW. Die Bestimmung des Rußvolumenbruchs f_v aus den Extinktions-Signalen erfolgt mittels MATLAB (erste Berechnungsschritte) und Origin (finale Berechnung und Korrekturen). Im Detail erfolgt in MATLAB das Einlesen der kompletten Datensätze, bestehend aus Extinktions- und Referenzsignal (siehe Abbildung 12). Im Anschluss erfolgt die automatische Offset-Korrektur (Mittelung über 1400 Datenpunkte) und die Bestimmung der Signalthöhe (Höhe der Rechteckpulse, 4000 Datenpunkte). Diese werden dann zusammen mit allen während der Messung in LabVIEW eingegebenen Informationen (Druck, Laserenergie etc.) zusammen gespeichert, sodass der Datensatz eindeutig identifizierbar bleibt.

Gemäß Gleichung 3-61 erfolgt die Berechnung des Rußvolumenbruchs. In Origin folgt neben der Strukturierung der Datensätze die Berechnung der Reabsorption (siehe Kap. 6.3.4) und die zugehörige Korrektur der Rußvolumenbrüche (Kap. 6.3.5), sowie letztlich der Plot der finalen Datensätze. Abbildung 43 zeigt den schematischen Aufbau der Extinktions-Diagnostik.

4.6.3 Messaufbau – Spektral aufgelöste Pyrometrie

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen, wird für die ungestörten Flammen ein thermisches Gleichgewicht zwischen Rußpartikeln und ihrer Gasumgebung angenommen. Dies gilt folglich auch vor der LII-Laseraufheizung und nach der Abkühlung zurück auf die Gastemperatur. Aus diesem Grund wird die Temperatur der Rußpartikel anhand ihrer Wärmestrahlung bestimmt. Die so erhaltenen Werte werden folglich auch für die Gastemperatur übernommen. Beide sind Eingangswerte für die zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandescenz (TiRe-LII) [8, 9, 93].

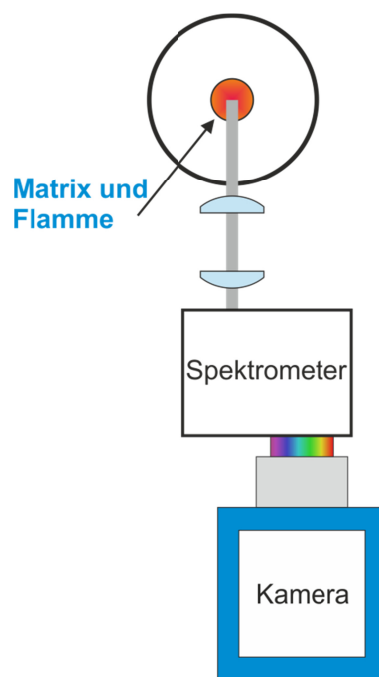


Abbildung 44: Optischer Aufbau der spektral aufgelösten Pyrometrie-Messungen

Die spektral aufgelöste Pyrometrie wird mit einem Spektrometer ($f = 150 \text{ mm}$) und einer daran angeschlossenen EMCCD-Kamera aufgenommen. Um das Emissions-Spektrum in einer größeren spektralen Breite zu betrachten, werden die Datensätze aus drei überlappenden Gitterpositionen mit MATLAB aneinander geheftet. Die Korrekturen bezüglich der Instrumenten-Funktion werden mithilfe einer Hg-Ar-Lampe (Wellenlängen-Kalibrierung) und der bekannten spektralen Intensitätsverteilung einer Ulbricht-Kugel (mit drei Halogen-Lampen, je 5 W, 12 V in Serie) durchgeführt. Zur Bestimmung der Temperatur werden mit MATLAB Graukörper-Spektren an das gemessene Spektrum angepasst [142].

Für die Messungen wurde der Eingangs-Schlitz des Spektrometers horizontal ausgerichtet, um die Ruß-Strahlung entlang der Linie zu detektieren, auf der die Laser von LII und Extinktion verlaufen würden. Diese Messmethode erfasst die integrierte Strahlungsintensität entlang des Weges zum Detektor. Dies bedeutet, dass auch die Strahlung vor und hinter der benannten Linie zum Detektor gelangt. Zu diesem Zweck wurde testweise für verschiedene Bedingungen die Abel-Inversion der gemessenen Spektren gebildet und mit den nicht korrigierten Daten verglichen. Dieser Vergleich zeigte jedoch keine relevanten Unterschiede, was durch das horizontal homogene Temperaturprofil der Rußzone zu begründen ist. Diese Homogenität wird zum einen durch die Verwendung einer Vormischflamme und zum anderen durch das Stabilisieren der rußenden Innenflamme mithilfe der Außenflamme erzeugt. In Abbildung 44 ist der optische Aufbau der spektral-aufgelösten Pyrometrie-Messung dargestellt.

4.6.4 Thermophoretische Probenahme

Dieses Kapitel ist inhaltlich identisch mit Inhalten einer eigenen Veröffentlichung (Erstautorschaft) [11].

Es wurde im Rahmen dieser Arbeit ein System zur pneumatischen Probenahme entwickelt, gefertigt und charakterisiert, das bis zu Betriebsdrücken von 90 bar Rußproben für TEM-Analysen extrahieren kann [11]. Abbildung 45 zeigt den Zusammenbau des Systems zur thermischen Probenahme mit dem Brenner als Schnittzeichnung. Das System besteht dabei aus einem Pneumatik-Zylinder (1) (Airtec, Modell: NXD-040-250-210), einem Grid-Halter (2), einer Hochdruck-Dichtung (3) für translatorische Beanspruchungen, einem Hochdruck-Kugelhahn (4) (Exmar, Modell: HKM-G 1.2, Maximaldruck: 500 bar) und einer vertikalen Positioniereinheit (5). Letztere wird mit einem Fensterhalter des Hochdruckbrenners verschraubt und kann die Probenahme-Position vertikal um ± 15 mm verschieben.

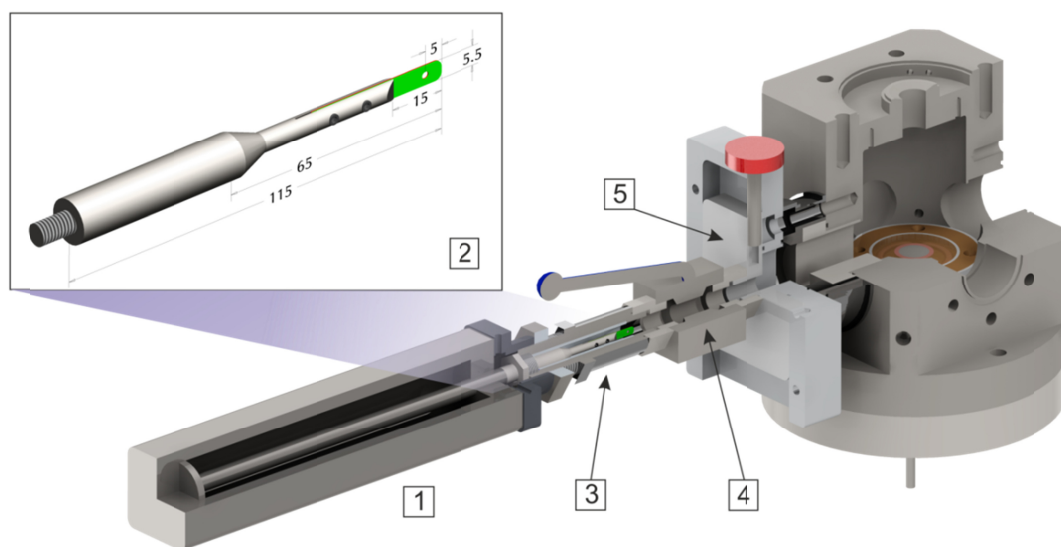


Abbildung 45: System zur thermophoretischen Probenahme (Schnittzeichnung)

Der Probenhalter besteht aus einem Körper, der zwei Metall-Bleche (grün hervorgehoben) von je 0,25 mm Dicke aufnimmt und fixiert. Die Bleche besitzen Bohrungen von $\varnothing 2$ mm zur Aufnahme von TEM-Grids, (Gitternetz, Durchmesser: 3 mm). Die Hochdruckdichtung (3) besteht dabei aus dem Dichtungs-Gehäuse (3.1), den PTFE-Dichtungen (3.2 – Ring und Zylinder), der Einbauschraube für die Dichtungen (3.3), dem Adapter zum Pneumatikzylinder (3.4) und der zugehörigen Arretier-Schraube (3.5). Die Darstellungen auf der rechten Seite von Abbildung 46 veranschaulichen die Funktion der horizontalen Positioniereinheit (± 10 mm), in dem sie zwei verschiedene Einstellungen des Zusammenbaus zeigen.

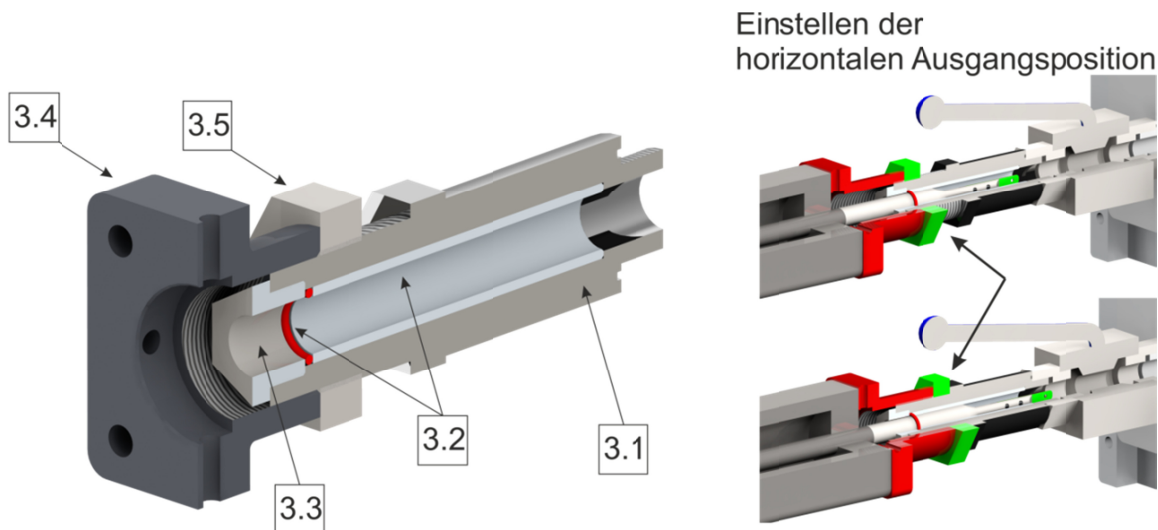


Abbildung 46: Hochdruckdichtung für translatorische Beanspruchung (Schnittzeichnung)

Die PTFE-Dichtungen (3.2) bilden mit dem Probenhalter bzw. der Kolbenstange eine Passung von H7-f6 (gem. ISO 286). Diese Passung dichtet das Innere des Brenners (bis zu 30 bar) gegen den Umgebungsdruck – sowohl in Ruhe als auch während der translatorischen Bewegung der Kolbenstange bzw. des Probenhalters (3.2). Messungen zeigten während des Betriebs des Probenahme-Systems eine Veränderung des Betriebsdrucks des Brenners von unter 2%. Zwischen den beiden Dichtungen (3.2) ist eine Nut konstruiert, in der sich eingezogene Fremdkörper ansammeln und so den Betrieb nicht stören.

Zur Charakterisierung des Probenahme-Systems wurde der Extinktionslaser benutzt, um das zeitliche Verhalten und die korrekte Positionierung des TEM-Grid-Halters zu bestimmen. Wie in Abbildung 47 zu sehen ist, kann das System in seinem Abstand zum Brenner so angepasst werden, dass der Laserstrahl direkt durch die Bohrung des Grid-Halters führt (Kolbenstange ganz ausgefahren). In den Messungen sitzt in dieser Bohrung das TEM-Grid.

Abbildung 47 zeigt zudem, dass über die Detektion des Lasersignals mittels der Photodiode aus dem Extinktions-Aufbau, die Zeit Δt_r bestimmt werden kann, die das TEM-Grid im Stillstand am Messort verbleibt, bevor es vom Pneumatikzylinder wieder zurückgeführt wird. Hierüber wurde die elektronische Ansteuerung des Pneumatikzylinders kalibriert, um die Verweilzeit der Grids in der Rußzone exakt einzustellen.

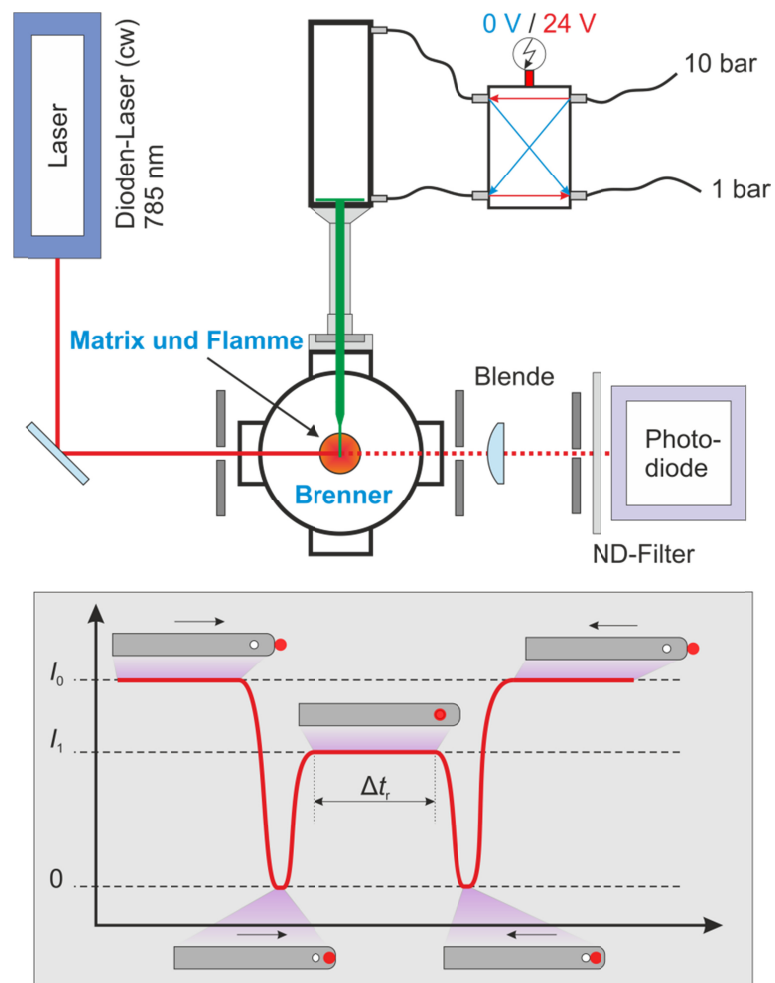


Abbildung 47: Optischer Aufbau zur Charakterisierung des Probenahme-Systems

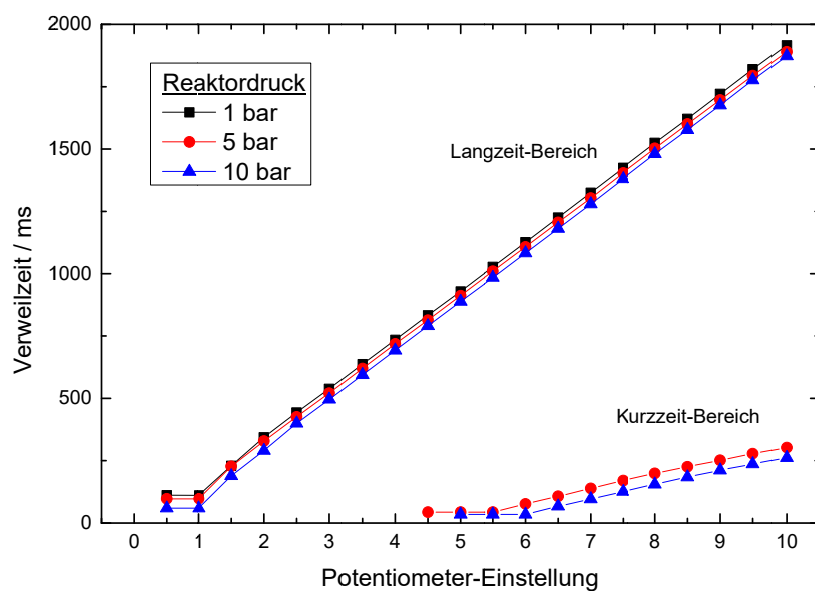


Abbildung 48: Verweilzeit des Grids in der Flamme in Abhängigkeit der Potentiometer-Einstellung der elektronischen Steuereinheit des Pneumatikzylinders

Die Einstellung erfolgt durch ein Potentiometer an der elektronischen Steuereinheit des Pneumatikzylinders. Hierbei kann zwischen zwei Bereichen umgeschaltet werden (Kurzzeit- und Langzeit-Bereich). Die Verläufe der Verweilzeiten für die beiden Bereiche ist in Abbildung 48 aufgetragen.

Um nicht nur die reine Verweilzeit zu betrachten, sondern auch das zeitliche Verhalten beim Ein- und Ausfahren in und aus dem Brenner zu untersuchen, wurde das Beschleunigungsverhalten gemessen. Dieses ist in Abbildung 49 gezeigt. Für das Einfahren in den Brenner ergibt sich, dass die Kolbenstange bereits die Maximalgeschwindigkeit erreicht hat. Diese wurde zu $0,80 \pm 0,16$ m/s bestimmt.

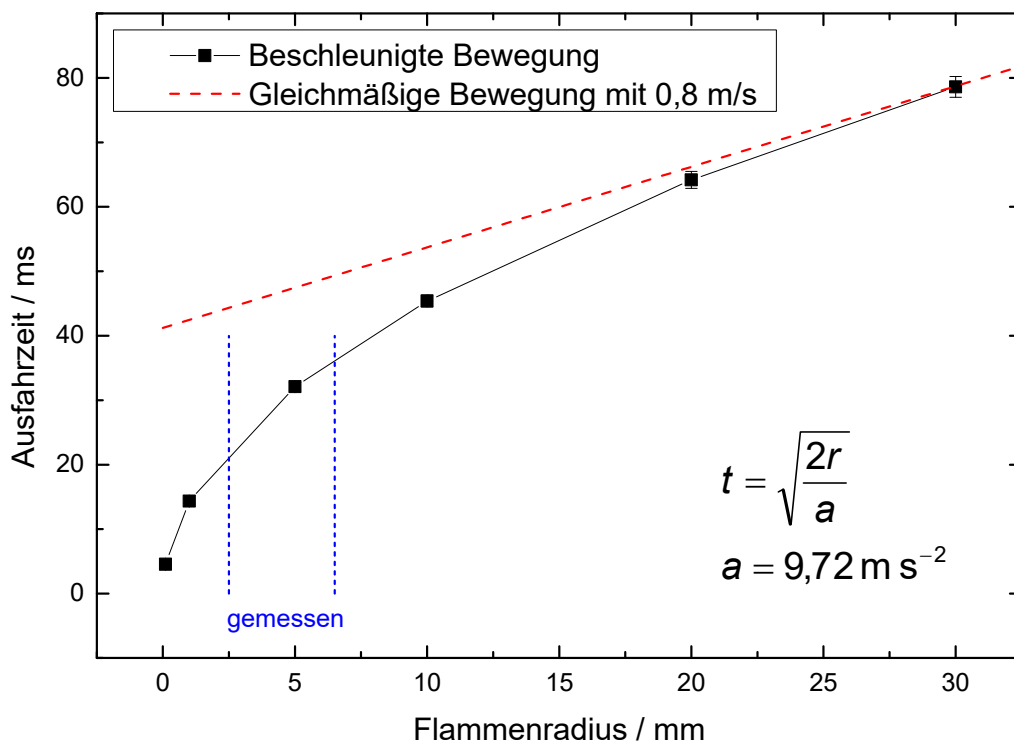


Abbildung 49: Beschleunigungsverhalten des Pneumatikzylinders beim Zurückfahren aus dem Brenner (die schwarze Kurve zeigt die (gemessene) beschleunigte Bewegung (Zeit als Funktion des Weges nicht konstant) und die rote gestrichelte Linie zeigt die Maximalgeschwindigkeit ($0,80 \pm 0,16$ m/s), bekannt aus der Messung für den einfahrenden Zylinder)

Für das Ausfahren aus dem Brenner wird eine gleichmäßig beschleunigte Bewegung angenommen. Die Beschleunigung wurde zu $a = 9,72 \pm 3,05$ m/s² bestimmt. Für einen Flammenradius von durchschnittlich 10 mm ergibt sich eine Einfahrzeit von 12,50 ms und eine Ausfahrzeitzeit von 45,24 ms (Standardabweichung von 2,50 bzw. 7,14 ms). Eine gleichmäßig beschleunigte Bewegung ist natürlich keine physikalisch korrekte Annahme, da die Geschwindigkeit sonst immer weiter steigen würde. Es ist jedoch nicht möglich aus den zwei Messpunkten ($r = 2,5$ und $6,5$ mm) sowohl die Beschleunigung als auch Dämpfung der Beschleunigung zu berechnen. Dies ist jedoch auch nicht nötig. Es geht bei dieser Betrachtung um die Abschätzung, ob das TEM-Grid im Vergleich zu seiner Verweilzeit in der Flamme ausreichend schnell aus dieser heraus gezogen wird. Die Dämpfung reduziert die Beschleunigung zunehmend stark mit steigender Geschwindigkeit. Hier ist jedoch lediglich das Start-

verhalten über die ersten 10 mm (Flammenradius) von Interesse. Die Messpunkte bei 2,5 mm und 6,5 mm sind bekannt und folglich korrekt. Ein leicht abweichender Kurvenverlauf über die letzten 3,5 mm (Differenz zu 10 mm) kann folglich als vernachlässigbar betrachtet werden.

Die Verweilzeit der TEM-Grids in der Flamme beträgt bei den Experimenten 100 bzw. 500 ms und ist damit lang im Vergleich zu den Ein- und Ausfahrzeiten. Es sei zudem darauf hingewiesen, dass die Rußzone bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen homogen entlang der jeweiligen horizontalen Ebene ist und damit entlang des Ein- und Ausfahrweges des Zylinders. Das zeitliche Verhalten beeinflusst in diesem Fall entsprechend nur die Gesamtzeit der Probenahme. Es liegt jedoch nicht die Gefahr vor, dass Ruß aus verschiedenen, nicht mit einander vergleichbaren, Teilen der Flamme auf den TEM-Grids abgeschieden wird.

Die Probenahme stellt ein invasives Verfahren zur Untersuchung der Flamme dar, das daher die reaktive Strömung stört. Aus diesem Grund wurden die vorgemischte Flamme sowie eine teilvorgemischte Flamme mit einer Hochgeschwindigkeitskamera untersucht. Letztere ermöglicht aufgrund ihres kegelförmigen Profils, Störungen im Randbereich besser zu beobachten. Im Rahmen der Auswertung wurden drei Zeiten zur Charakterisierung der Flammenstörung ausgewählt. Die Zeit t_0 ist dabei die Zeit, zu der der Grid-Halter den Einfahrtvorgang in den Brenner gerade eben beendet hat und still steht. Die zwei zusätzlich betrachteten Zeitpunkte sind 10 bzw. 20 ms vor t_0 . Der Zeitpunkt 10 ms vor t_0 beschreibt dabei einen Zeitpunkt zu dem der Grid-Halter gerade in den Flammenkegel eintaucht, während sich der Grid-Halter 20 ms vor t_0 noch vollständig außerhalb der Flamme befindet.

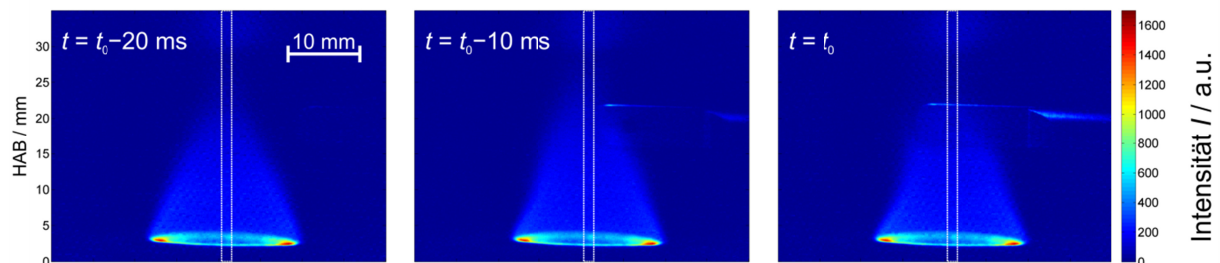


Abbildung 50: Einfahren des Grid-Halters durch den Flammenkonus einer nicht-rußenden, teilvorgemischten Ethylen-Luft-Flamme ($\phi = 1,2$)

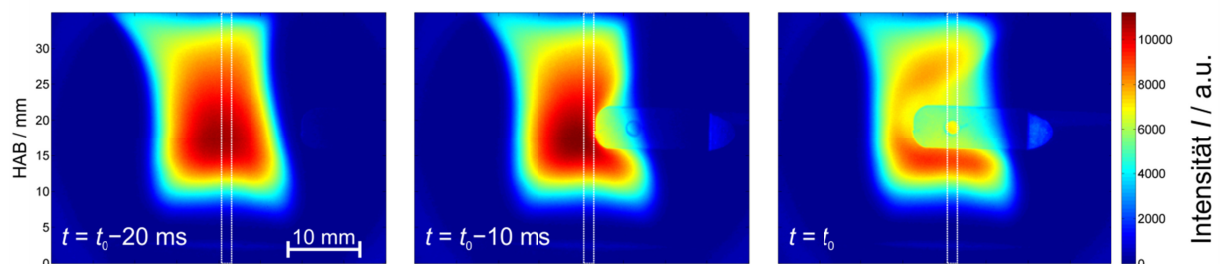


Abbildung 51: Einfahren des Grid-Halters durch den Flammenkonus einer rußenden, vorgemischten Ethylen-Luft-Flamme ($\phi = 2,1$)

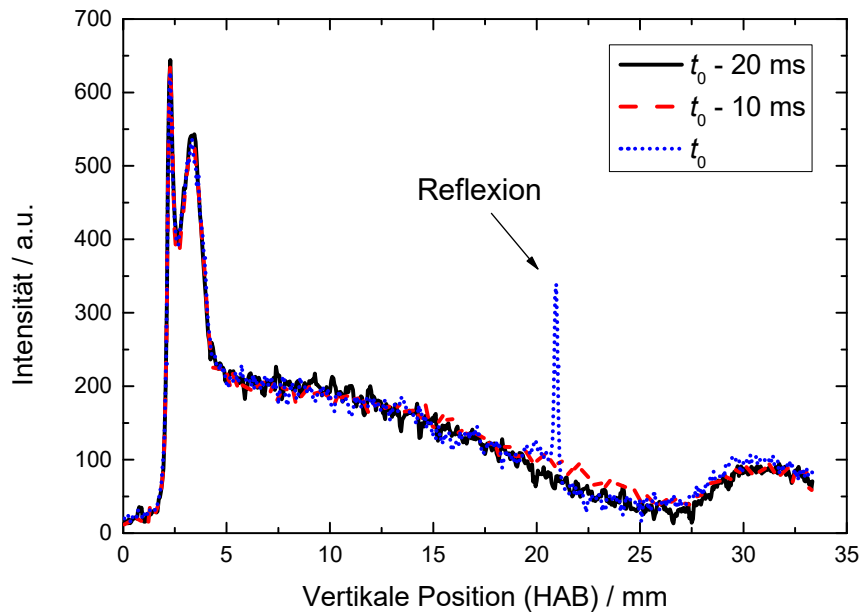


Abbildung 52: Vertikales Intensitätsprofil der Chemilumineszenz der nicht-rußenden Flamme

Die Signalintensitäten der zweidimensionalen Messungen (Abbildung 50 und Abbildung 51) wurden entlang der Brennerachse eindimensional aufgetragen, um Störungen besser betrachten zu können. Diese eindimensionalen Auftragungen zu den drei Zeiten sind in Abbildung 52 (nicht-rußende Flamme) und Abbildung 53 (rußende Flamme) jeweils kombiniert dargestellt. Dabei wurde über den Bereich, an dem sich das Grid bei Stillstand befindet, in horizontaler Richtung gemittelt (weiße Rahmen in Abbildung 50 und Abbildung 51). Messungen in der Ebene senkrecht zur Bewegungsrichtung des Probenhalters wurden nicht ausgeführt.

Man sieht, dass für alle drei Zeiten des Einfahrtvorgangs die vertikalen Chemilumineszenzprofile der nicht-rußenden Flamme gut übereinstimmen. Die einzige Ausnahme bildet der Peak der blauen Kurve (t_0). An dieser Stelle ist die Kolbenstange ganz aus dem Pneumatikzylinder herausgefahren und der Grid-Halter steht im Flammenkegel. An der Oberkante des Grid-Halters wird eine Reflexion erzeugt (siehe rechtes Bild in Abbildung 50), die zwar im Auswerte-Signal zu sehen ist, jedoch keine Störung der Flamme repräsentiert. Abgesehen von dieser Reflexion sind keine relevanten Differenzen zwischen den Profilen erkennbar. Das vertikale Profil der Chemilumineszenz-Intensität der nicht-rußenden Flamme zeigt folglich keine Störung des Flammenkonus und somit ein für diesen Anwendungsfall optimales Strömungsverhalten. Damit ist zumindest für die nicht-rußende Flamme der Nachweis geführt, dass das Probenahme-System die Flamme nicht relevant beeinflusst und als Vergleichsexperiment für TiRe-LII zur Bestimmung von Partikelgrößen (Untersuchung der entnommenen Proben mittels TEM) genutzt werden kann.

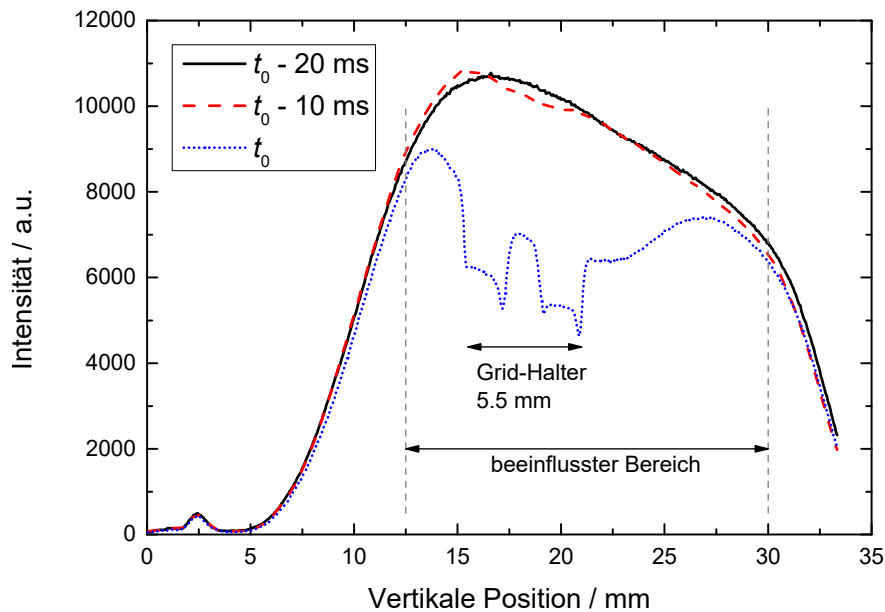


Abbildung 53: Vertikales Intensitätsprofil der Ruß-Lumineszenz der rußenden Flamme

Man sieht dass zwischen den zwei Zeiten $t_0 - 20$ ms und $t_0 - 10$ ms kein relevanter Unterschied zu erkennen ist. Mit Verweis auf Abbildung 51 sind das die zwei Zeiten, zu denen der Grid-Halter noch außerhalb der Rußzone ($t_0 - 20$ ms) bzw. bereits innerhalb, jedoch kurz vor Eintauchen in den LII-Messbereich ist ($t_0 - 10$ ms). Dies zeigt, dass keine Druckwelle vor dem Probenhalter herläuft, noch die Strömung der Flamme bzw. der Rußzone durch den in die Rußzone eintauchenden Grid-Halter gestört wird.

Das vertikale Profil der Ruß-Lumineszenz-Intensität der rußenden Flamme zeigt für den Zeitpunkt t_0 eine Störung der Flamme nicht nur im Bereich des Grid-Halters (Höhe von 5,5 mm) sondern auch 3 mm unterhalb und 9 mm oberhalb (17,5 mm insgesamt). Diese Beobachtung ist eine Kombination aus der Abschirmung des Bereichs hinter dem Grid-Halter für die Kamera und dem Umstand, dass die Rußzone den Grid-Halter umströmt. Man sieht jedoch auch, dass die Flamme vor und nach diesem beeinflussten Bereich ungestört ist. Dies weist darauf hin, dass in der horizontalen Ebene die Flamme an der Stelle des Probenhalters zwar gestört ist, jedoch nur minimal und ausschließlich in dessen direkter Umgebung. Wäre dem nicht so, könnte die Flamme oberhalb des Probenhalters nicht wieder zum selben Profil zurückkehren, wie im Vergleich zu der Flamme bevor der Probenhalter eingefahren ist.

Es zeigt sich somit, dass das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und eingesetzte Probenahme-System in der Lage ist, geeignete Vergleichsmessungen für die durch TiRe-LII bestimmten Partikelgrößen zu gewährleisten. Ein Probenahme-Verfahren greift als berührende Messtechnik immer in das zu messende System ein. Die hier durchgeführten Untersuchungen zeigen jedoch, dass diese Einflussnahme auf das Messobjekt durch gezieltes, strömungsoptimiertes Design, eine geeignete Dichtungsstrategie des sich bewegenden Systems und die Wahl der zugehörigen Prozessparameter (z.B. Einfahrverhalten) auf ein Minimum begrenzt werden konnte.

Mit dem beschriebenen Probenahme-System wurden im Rahmen dieser Arbeit bei drei verschiedenen Höhen über dem Brenner ($HAB = 10, 15$ und 20 mm), Messungen im Druckbereich von $1,5\text{ bar}$ bis 20 bar durchgeführt. Die Proben wurden anschließend mittels TEM untersucht.

Im Rahmen der Auswertung wurden für eine statistisch relevante Anzahl von Primärpartikeln die Partikelgrößen innerhalb einer TEM-Abbildung bestimmt. Die Ergebnisse wurden in Größenklassen eingeteilt und in ein Histogramm aufgetragen. An das Histogramm wird schließlich eine logarithmische Normalverteilung [49] (Kap. 4.4) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [110] angepasst. Auf diese Weise lässt sich der geometrische Mittelwert (CMD – Count Median Diameter) der Partikelgrößen-Verteilung, sowie die Breite der Verteilung als geometrische Standardabweichung σ_g bestimmen.

5 Gülder-Brenner: Messungen, Ergebnisse und Auswertung

Dieses Kapitel ist, mit Ausnahme von Kap. 5.7, inhaltlich identisch mit Inhalten einer eigenen Veröffentlichung (Erstautorschaft) [56].

Ziel der hier beschriebenen Arbeiten ist es, am Hochdruckbrenner den durch LII bestimmten Rußvolumenbruch durch Extinktionsmessungen zu verifizieren. Zu diesem Zweck müssen beide Messtechniken die gleiche Selektivität in Bezug auf ihre Empfindlichkeit für bestimmte Komponenten besitzen. Da LII ausschließlich hochoberhitzbaren, reifen Ruß messen kann, bedeutet dies im Umkehrschluss, dass die Extinktion auch nur durch dieses Material beeinflusst werden darf. Um diese Vergleichbarkeit der durch Extinktion und LII gemessenen Rußvolumenbrüche zu untersuchen, wurden Vergleichsmessungen an der nicht-vorgemischten Flamme eines Gülder-Brenners durchgeführt.

Da die Flamme des Gülder-Brenners radialsymmetrisch ist, werden ausschließlich Daten für eine Hälfte der Flamme dargestellt. Um die mittlere Position der Flamme genau zu bestimmen, wurden jeweils zusätzliche Messungen mit reduzierter Auflösung für die andere Hälfte durchgeführt (nicht dargestellt). Die Daten sind als radiale Scans (Raster) von der Mitte zum Rand der Flamme für Extinktion und LII bei acht Höhen über dem Brenner (HAB) analysiert: 10, 15, 20, 25 (Set 1) und 30, 35, 40, 42 mm (Set 2). Die Höhe von 42 mm HAB stellt eine „Standard“-Messposition für viele an der Gülder-Flamme angewendeten Methoden der Ruß-Diagnostik dar [76]. Die Gülder-Flamme erreicht zwar eine Höhe von ca. 67 mm, in der Höhe von 50 mm HAB und darüber erzeugt jedoch kleines Flackern Schwankungen in den Extinktions-Daten und reduziert die effektive räumliche Auflösung der LII-Daten und verhindert so einen Vergleich der Daten aus beiden Techniken.

Die Ergebnisse für die Extinktion und damit auch die daraus berechnete Absorption und der scheinbare Volumenbruch f_v^+ , wurden skaliert um mit dem durch LII bestimmten Rußvolumenbruch auf der Flammenachse bei einer Höhe von 42 mm HAB übereinzustimmen. Dieses Vorgehen stellt ein Verfahren zur Kalibrierung der Extinktions-Daten dar – mit der Annahme, dass an dieser Position eine vernachlässigbar kleine Konzentration der Rußvorläufer vorliegt. Diese Annahme wird von der Tatsache gestützt, dass bei dieser Höhe die radiale Verteilung der Rußkonzentration auf der Mittellinie maximal wird und mit zunehmender Höhe in der Flamme nicht weiter zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass die Rußbildung abgeschlossen ist und keine Rußvorläufer mehr vorhanden sind. Die Skalierungsfaktoren, die für jede Wellenlänge an dieser Position bestimmt wurden, wurden schließlich auf die f_v^+ -Daten der gesamten Flamme angewandt.

Weitere Annahmen, die die Messunsicherheit beeinflussen können sind (i) das Vernachlässigen der Streuung durch Rußvorläufer, (ii) die Verwendung eines einheitlichen Streu- / Absorptionsverhältnisses für den reifen, hochoberflächigen Ruß in radialer Richtung und seine gleichmäßige Veränderung über HAB (siehe Abbildung 8), sowie (iii) die Annahme eines Wellenlängen-unabhängigen Wertes für die Ruß-Absorptionsfunktion $E(m)$, sowohl für Extinktion als auch für LII. Die Konsistenz der hier dargestellten Daten stützt jedoch die Gültigkeit der getroffenen Annahmen.

5.1 Vorteile von LII mit hoher räumlicher Auflösung gegenüber konventionellen LII-Punktmessungen

LII-Messungen werden hauptsächlich als Punktmessungen realisiert (siehe auch Kap. 2.1 sowie Abbildung 39). Durch Scans (Raster) von mehreren Punktmessungen entstehen somit Datensätze mit einer räumlichen Verteilung, deren Auflösung davon abhängig ist, wie groß ein „Punkt“ ist – somit von der Größe des Probenvolumens. Dieses wird zum einen durch den Laserquerschnitt bestimmt, und zum anderen durch die räumliche Auflösung der Detektionsoptik. Das Volumen im Raum, in dem sich Laser und Detektionspfad überlagern, beschreibt das Probenvolumen. Abhängig davon wie klein das Probenvolumen realisiert werden kann, können durch LII Rußvolumenbrüche und Partikelgrößen mit einer hohen räumlichen Auflösung und folglich mit hoher Genauigkeit gemessen werden – und somit selbst in Anwendungsfällen, in denen (räumlich verteilt) steile Gradienten des Rußvolumenbruchs vorhanden sind, wie z.B. in den ringförmigen Bereichen von nicht vorgemischten laminaren Flammen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte mit einem Probenvolumen von 200 μm im Durchmesser (tangential zu den Gradienten) und 100 μm in der Breite (in radialer Richtung), eine räumliche Auflösung von 100 μm (Scanschritte) in Richtung des Gradienten realisiert werden.

Generell liegt für TiRe-LII-Anwendung das Probenvolumen in einem Bereich von 1 mm^3 [7]. Der hier am Gülder-Brenner realisierte experimentelle Aufbau liefert somit eine Verbesserung der radialen Auflösung von ca. einer Größenordnung und eine Verbesserung der volumetrischen Auflösung von ca. zwei Größenordnungen. Um die Unterschiede in der räumlichen Auflösung an einem deutlichen Beispiel zu zeigen, wird das hier am Gülder-Brenner verwendete TiRe-LII-Verfahren mit hoher räumlicher Auflösung mit dem kommerziellen LII-System der Firma Artium (System LII 200) verglichen. Dieses besitzt einen Laserstrahlquerschnitt von $2,8 \times 2,8 \text{ mm}^2$ und einen Durchmesser des Detektionsbereichs von einigen Millimetern, in Abhängigkeit von der gewählten Detektionslinse.

Mit beiden Systemen wurden Messungen des Rußvolumenbruchs an identischen nicht-vorgemischten laminaren Flammen in Ottawa, Kanada (LII mit hoher räumlicher Auflösung) und Duisburg, Deutschland (Artium LII 200) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 54 dargestellt, wo der deutliche Unterschied in der räumlichen Auflösung beider Systeme sichtbar ist.

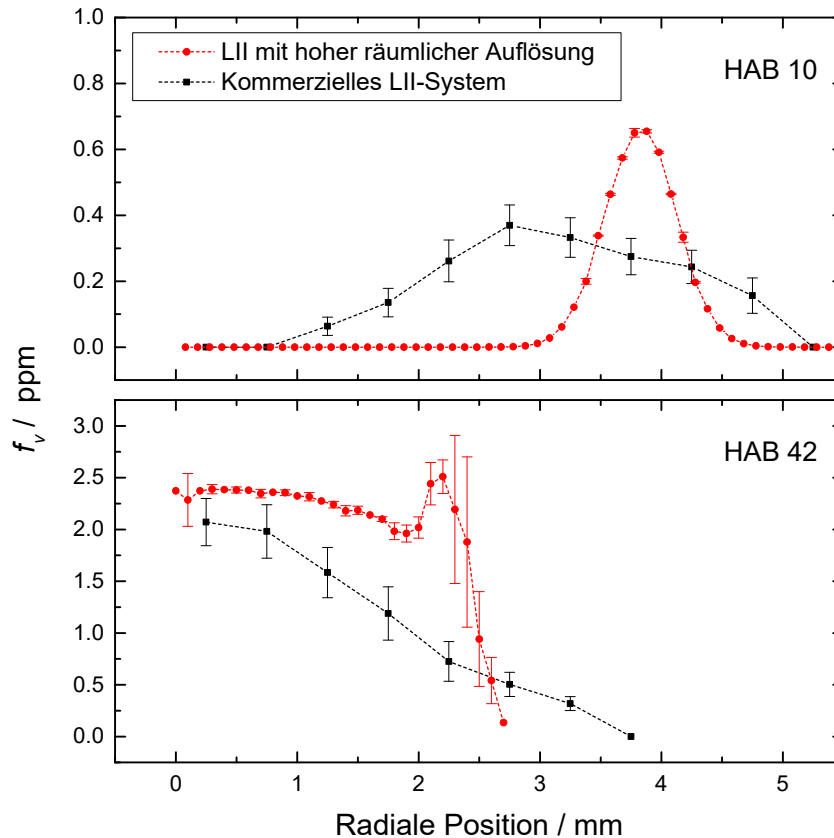


Abbildung 54: Vergleich von LII mit hoher räumlicher Auflösung (rote Punkte mit kurzen gestrichelten Linien) und einem kommerziellen LII-System (schwarze Quadrate mit kurzen gestrichelten Linien) für Höhen über dem Brenner von 10 und 42 mm HAB

Die begrenzte räumliche Auflösung des konventionellen LII-Systems verwischt sowohl die scharfen Gradienten des ringförmigen Bereichs der nicht-vorgemischten, laminaren Flamme bei der Höhe von 10 mm HAB, als auch den scharfen Übergang durch die Flammenfront bei 42 mm HAB. Das Ergebnis ist hier, dass die radialen Positionen der Bereiche mit maximaler Rußkonzentration zwischen beiden Verfahren nicht identisch sind. Dies ist dadurch begründet, dass nicht nur eine Integration in radialer Richtung stattfindet sondern auch in der Höhe (HAB). Die Anwendung von LII mit hoher räumlicher Auflösung ermöglicht es hingegen, kleinste Details über die Struktur der nicht-vorgemischten laminaren Flammen aufzuzeigen und eindeutig die Bereiche zu identifizieren, die Ruß enthalten und dessen Konzentration zu quantifizieren.

5.2 Vergleich von Partikelvolumenbrüchen aus Extinktion und LII

Der aus Extinktionsmessungen bestimmte Wert f_v^+ setzt sich aus dem Rußvolumenbruch f_v und einem "scheinbaren" Volumenbruch der Rußvorläufer zusammen. Im Gegensatz dazu misst LII ausschließlich den Rußvolumenbruch f_v . Der Vergleich von f_v^+ und f_v zeigt das Vorhandensein von Rußvorläufern und identifiziert damit die Regionen, in denen die Rußbildung stattfindet.

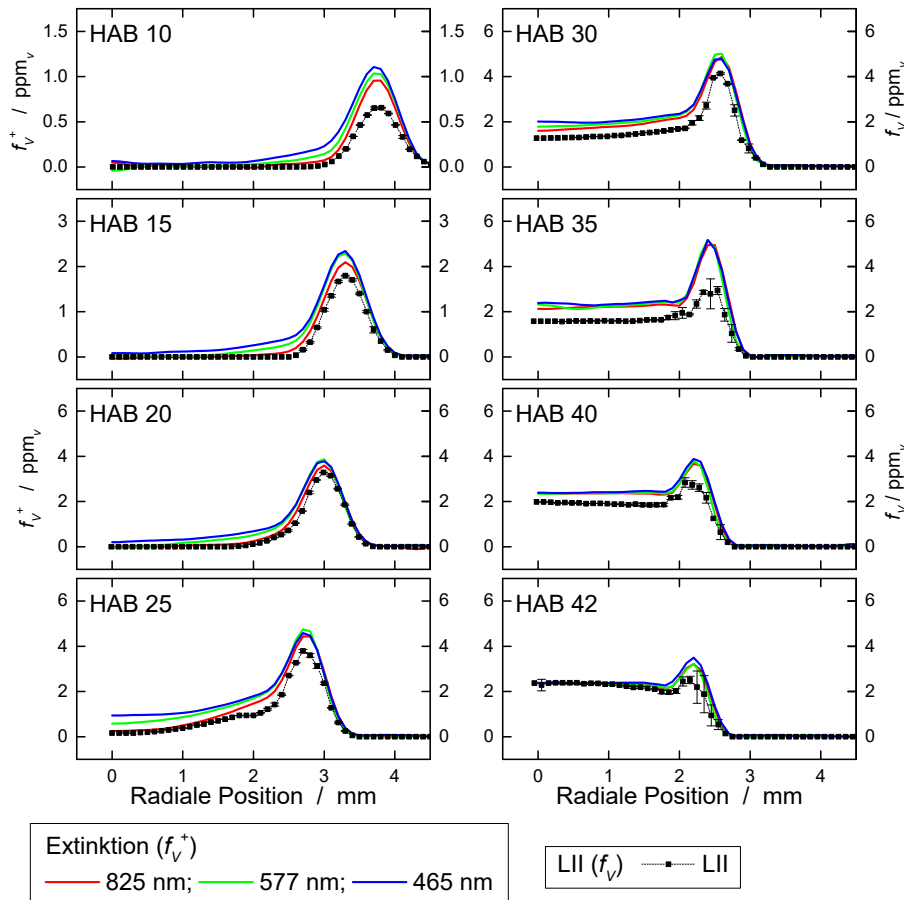


Abbildung 55: Vergleich der Volumenbrüche, bestimmt durch Extinktion [103] (Ruß und Vorläufer) und LII (Ruß) für HAB = 10–42 mm. Die linke Ordinate repräsentiert den scheinbaren Volumenbruch (f_v^+ ; durchgezogene Linien) aus Extinktion; die rechte Ordinate den Rußvolumenbruch (f_v ; schwarze Quadrate mit kurz-gestrichelten Linien) aus LII

Wie in Kapitel 3.4.2.1 beschrieben, wird aufgrund der radialen Symmetrie der Flamme ein Inversionsalgorithmus [16, 41] verwendet, um den lokalen Extinktionskoeffizient $K_{e,\lambda}^+$ aus der über den Strahlweg integrierten Extinktion zu ermitteln. Mittels Streukorrektur wird daraus ein radial aufgelöster Datensatz des Absorptionskoeffizienten $K_{a,\lambda}^+$ für die kombinierte Absorption von Ruß und Ruß-Vorläufern ermittelt und mit Gleichung 3-54 der scheinbare Partikelvolumenbruch f_v^+ berechnet. Es werden im Folgenden radiale Profile für f_v^+ (Extinktion, für drei Wellenlängen) und f_v (LII) für HAB = 10–42 mm verglichen (Abbildung 55). Für LII sind je Messpunkt die Signalverläufe von 400 Laserpulsen gemittelt. Die Messungen wurden dreimal wiederholt, um den Mittelwert und die Vergleichspräzision zu bestimmen. Die Ergebnisse zeigen für f_v^+ und f_v die erwartete ringförmige Struktur der Flamme, mit einer relativ guten Übereinstimmung der jeweiligen radialen Position der Maximalwerte für jede Höhe (HAB). Für die Regionen auf der Brennstoffseite des Peaks (näher an der Brennerachse) ist für alle HAB f_v^+ mäßig bis deutlich größer als f_v . Dieser Effekt ist bedingt durch die Summierung der Beiträge von Ruß und Vorläufern in f_v^+ . Es bleibt zu beachten, dass die Extinktions-Daten bezüglich der Streuung korrigiert sind und diese Korrektur auf Annahmen beruht (siehe Kapitel 3.4.2.1), die eine gewisse Unsicherheit in die Berechnung einbringen.

Der Beitrag der Rußvorläufer ist nicht allein großen PAH-Molekülen zuzuordnen, sondern auch anderen kondensierten Nanopartikeln, die noch keine hochoberflächigen Rußpartikel sind. Spezies in diesem Zwischenzustand zwischen PAH-Molekülen und den „finalen“ Ruß-Primärpartikeln tragen ebenfalls zur Gesamtaborption bei, die durch Extinktion bestimmt wird. Extinktion kann dabei nicht auf molekularer Ebene zwischen den absorbierenden Nicht-Ruß-Komponenten unterscheiden. Jedoch können qualitative Unterschiede durch die Analyse der Absorption bei den drei Extinktionswellenlängen (465, 577, und 825 nm) beobachtet werden.

Abbildung 55 zeigt, dass der durch Extinktion bestimmte Volumenbruch bei 825 nm der schwächste bei allen HAB-Positionen ist. Bei 465 und 577 nm ändert sich die relative Intensität als eine Funktion sowohl der HAB als auch der radialen Position. Dies deutet auf eine mögliche Variation in der Zusammensetzung der Rußvorläufer als Funktion der räumlichen Position in der Flamme hin. Die Differenz zwischen f_V^+ und f_V verschwindet erwartungsgemäß an den Außenkanten der Flamme. In diesen Bereichen, die sich im Abgasbereich der Flamme befinden, wird erwartet, dass keine Rußvorläufer mehr vorliegen, der Ruß bereits gebildet wurde und ggf. bereits Oxidation beginnt.

5.3 Separierung der Ruß-Vorläufer-Absorption

Mit Gleichung 3-55 kann der Absorptionskoeffizient der Rußvorläufer $K_{a,\lambda}^{\text{pre}}$ für die drei Extinktions-Wellenlängen (465, 577 und 825 nm) als die Differenz von $K_{a,\lambda}^+$ (Absorptionskoeffizient für die kombinierte Absorption durch Ruß und Ruß-Vorläufer) und $K_{a,\lambda}$ (Absorptionskoeffizient für Ruß) bestimmt werden. Der Vergleich der Rußvorläufer-Absorption bei den drei Wellenlängen liefert qualitative Informationen über die relativen Beiträge der verschiedenen Vorläufer. Der Vergleich mit dem Absorptionssignal des Rußes ergibt die relativen räumlichen Verteilungen der Rußvorläufer und des Rußes in der (nicht-vorgemischten) Flamme des Gülder-Brenners.

In Abbildung 56 ist der aus den Extinktionsdaten gewonnene Absorptionskoeffizient der Rußvorläufer $K_{a,\lambda}^{\text{pre}}$ für die drei Extinktionswellenlängen (465, 577 und 825 nm) gegenübergestellt. Auf der rechten y-Achse ist zudem der aus den LII-Daten berechnete Rußvolumenbruch f_V aufgetragen, um die Position des Rußes für HAB = 10–42 mm darzustellen. Die Maxima der Rußvorläufer-Absorption sind relativ zu den Maxima des Rußvolumenbruchs zur Flammenachse hin verschoben. Dies zeigt, dass sich die Rußvorläufer relativ zur Flammenfront auf der Brennstoffseite befinden, wobei die Maxima nah an der Flammenfront liegen. Diese relative Verschiebung beträgt ca. 0,2 mm und wird über 30 mm HAB mit zunehmender Höhe kleiner. Am äußeren Rand der Flamme sind teilweise leicht negative Werte für $K_{a,\lambda}^{\text{pre}}$ zu erkennen. Dies ist durch kleine Fehler im radialen Abgleich der Datensätze aus Extinktion und LII begründet. Diese Unsicherheiten sind am deutlichsten im Bereich der steilen Konzentrationsgradienten am äußeren Rand der Flamme erkennbar, was den Effekt der leicht unterschiedlichen räumlichen Auflösung beider Techniken hervorhebt.

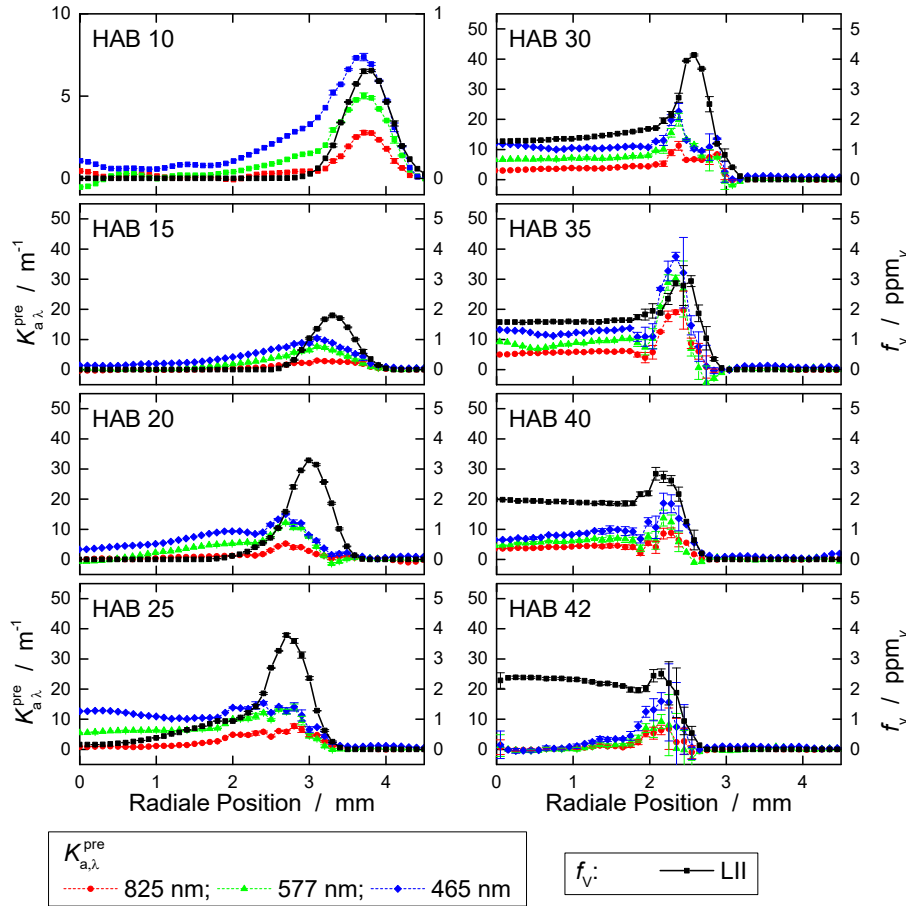


Abbildung 56: Radiale Position der Rußvorläufer und des Rußes für HAB = 10–42 mm: Auf der linken Ordinate ist der Absorptionskoeffizient der Rußvorläufer aufgetragen ($K_{a,\lambda}^{\text{pre}}$), auf der rechten Ordinate der Rußvolumenbruch (f_v)

5.4 Wellenlängen-normierte Absorption von Ruß und dessen Vorläufern

Wellenlängen-normierte Absorptionskoeffizienten können verwendet werden, um die Absorption der Rußvorläufer bei den drei Extinktions-Wellenlängen (465, 577 und 825 nm) sowohl untereinander zu vergleichen als auch mit der Absorption des Rußes. Für die Normierung werden die Absorptionskoeffizienten der Rußvorläufer mit der entsprechenden Extinktions-Wellenlänge multipliziert ($\lambda K_{a,\lambda}^{\text{pre}}$). Für die Ruß-Absorption zeigt Gleichung 3-51, dass die normierten Absorptionskoeffizienten für Ruß ($\lambda K_{a,\lambda}$) nicht direkt von der Wellenlänge abhängen. $E(m)_\lambda$ wurde für die Wellenlängenbereiche, die für diese Arbeit relevant sind, in einer detaillierten Studie von Yon et al. [143] als Wellenlängen-unabhängig beschrieben.

In Abbildung 57 sind die normierten Absorptionskoeffizienten für die Ruß-Vorläufer ($\lambda K_{a,\lambda}^{\text{pre}}$) und den Ruß ($\lambda K_{a,\lambda}$) für Höhen von 10–42 mm HAB gezeigt. Man sieht, dass die normierte Absorption der Vorläufer bei den drei verschiedenen Wellenlängen mit der Höhe variiert. Für Höhen von 10–25 mm HAB, ist die Absorption bei 465 nm größer als diejenige bei 577 nm, während die 825-nm-Absorption die schwächste bei allen Höhen zwischen 10 und 25 mm HAB ist. Mit zunehmender Höhe wird die Differenz in der Absorption bei den drei Extinktions-

Wellenlängen geringer, bis alle drei nahezu gleich sind – an allen radialen Positionen in Höhen über 30 mm HAB. Diese Effekte zeigen mögliche Unterschiede in der Zusammensetzung des jeweiligen Rußvorläufer-Gemischs. Wenngleich diese Technik nicht in der Lage ist, einzelne Vorläuferspezies zu unterscheiden, liefert sie Informationen über die relative Konzentration der verschiedenen Vorläuferspezies als Funktion der Höhe und radialen Position.

Abbildung 57 zeigt auch, dass die an der Brennerachse bei 42 mm HAB vorgenommene Normierung des scheinbaren Volumenbruchs f_V^+ mit dem durch LII bestimmten Rußvolumenbruch f_V korrekt ist. Diese Position ist in Abbildung 57 das Bild rechts unten bei der radialen Position 0 mm. Man sieht, dass an dieser Stelle die Wellenlängen-normierte Absorption bei allen drei Extinktionswellenlängen (nahezu) gleich Null ist. Zwar ist dies das Ergebnis der ursprünglichen Normierung, man sieht jedoch, dass das Niveau bis ca. 1 mm radialer Position stagniert. Dies indiziert, dass der Ruß bereits ausgebildet ist und keine Vorläufer mehr vorhanden sind – andernfalls wäre ein anderer Verlauf erkennbar. Gleiche Aussage kann analog von der Absorption des Rußes hergeleitet werden, der im selben Bereich der radialen Position in seinem Wert stagniert.

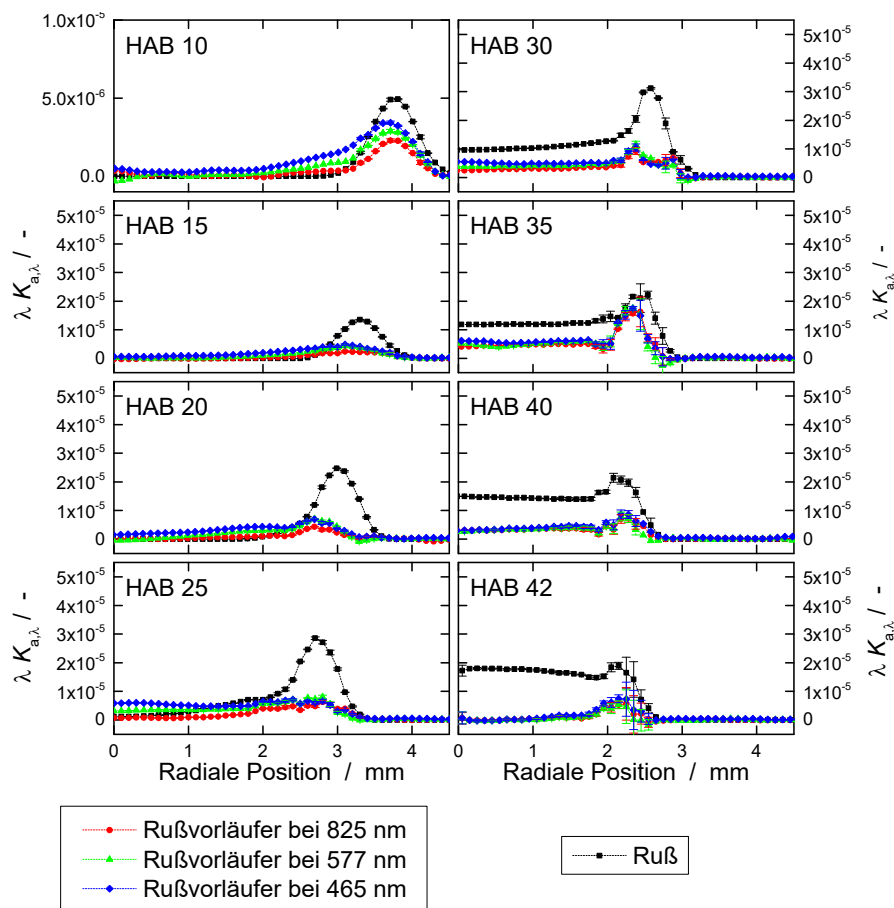


Abbildung 57: Normierte Absorptionskoeffizienten von Rußvorläufern und Ruß für Höhen von 10–42 mm HAB

5.5 Reifegrad (*maturity*) des Rußes

Während mittels LII nur der „reife“, hochoverhitzbare Ruß zugänglich ist und die Absorption die Kombination von reifem Ruß und dessen Vorläufern repräsentiert, liefert das Verhältnis von LII zu Absorption einen Indikator für den Anteil der Absorption, der dem reifen, hochoverhitzbaren Ruß entspricht. Dies wird repräsentiert durch den Reifegrad $R_{m,\lambda}$ des absorbierenden Materials, wobei ein Wert von 1 angibt, dass ausschließlich reifer, hochoverhitzbarer Ruß vorhanden ist. PAH-Absorptionen [104] und Fluoreszenzspektren zeigen eine Rotverschiebung mit zunehmender Molekülgröße [67-69]. Durch die Bestimmung des Reifegrads bei drei verschiedenen Wellenlängen, ist es somit möglich, auf einen allgemeinen Trend in der relativen Größe der Vorläufer-Moleküle (Abbildung 58) zu schließen.

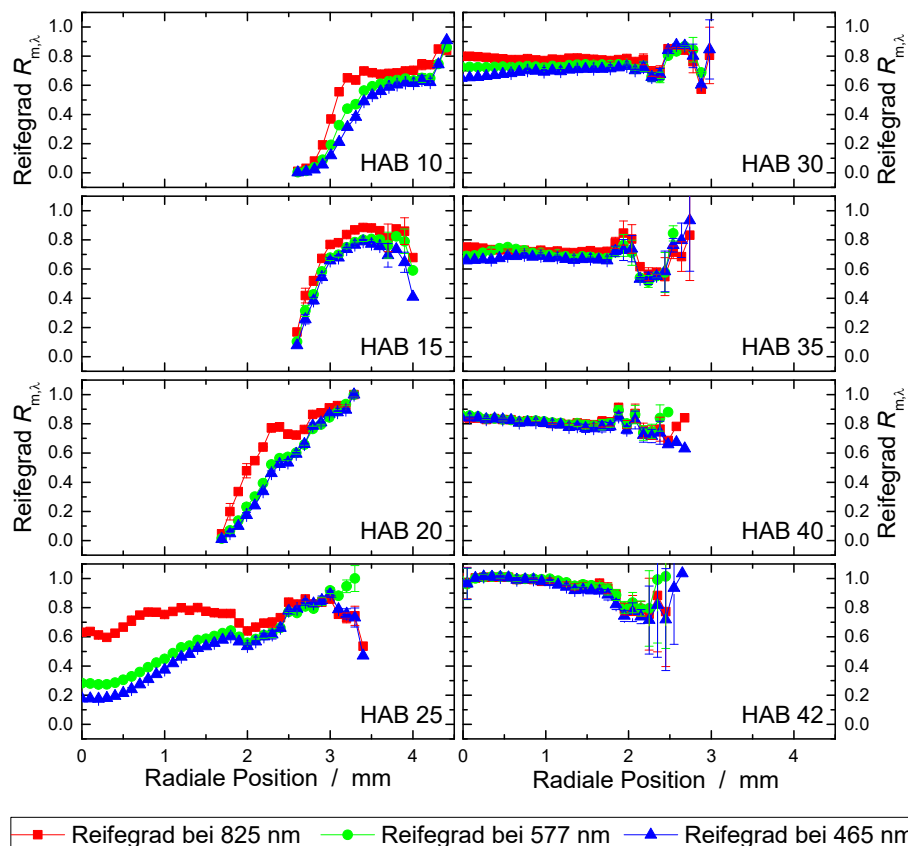


Abbildung 58: Reifegrad $R_{m,\lambda}$ des absorbierenden Materials für Höhen von 10–42 mm HAB

Für Höhen unter 40 mm HAB ist der Reifegrad für die 825-nm-Absorption durchgehend größer als bei den anderen Wellenlängen, 577 und 465 nm. Dies deutet darauf hin, dass die Absorption durch Rußvorläufer bei 825 nm geringer ist, als bei 577 und 465 nm. Da der Anteil des Rußes mit größer werdendem Reifegrad steigt, konvergieren folglich die Reifegrade der drei Wellenlängen. Durch diese Darstellung können die Bereiche identifiziert werden, in denen hauptsächlich reifer Ruß vorhanden ist. Sie befinden sich dort, wo sich der Reifegrad dem Wert 1 nähert. Bei geringen Höhen befindet sich dieser Bereich an der Außenkante der Flamme und verändert sich zu einer nahezu homogenen Verteilung bei einer Höhe von 30 mm HAB. Oberhalb von 30 mm HAB zeigen alle radialen Profile durchgehend einen ho-

hen Reifegrad und folglich einen hohen Anteil an reifem, hochoberflächigem Ruß, der jeweils am größten ist in Richtung der Flammenachse (radiale Position von 0 mm).

5.6 Relative Absorptionskoeffizienten als Indikator der Wellenlängenabhängigkeit von $E(m_\lambda)$

Die optischen Eigenschaften von Ruß und dessen Vorläufern können ebenfalls mit dem Extinktionsverfahren über den Vergleich des Verhältnisses der Wellenlängen-normierten Absorptionskoeffizienten ($\lambda K_{a,\lambda}^+$) untersucht werden, da dieses Verhältnis jeweils gleich dem Verhältnis der Absorptionsfunktion $E(m_\lambda)$ ist [103] (Verhältnisse jeweils bei zwei verschiedenen Wellenlängen). Dies wurde durch Migliorini et al. [103] mit einem spektral aufgelösten Extinktionsverfahren an der gleichen Gülder-Flamme demonstriert. Demzufolge wurden die in dieser Arbeit präsentierten relativen normierten Absorptionskoeffizienten bei den drei verwendeten Extinktions-Wellenlängen (465, 577 und 825 nm) mit den Daten aus der Literatur [103] verglichen.

In Abbildung 59 sind die normierten Absorptionskoeffizienten ($\lambda K_{a,\lambda}^+$) der Extinktionsdaten bei den drei Extinktions-Wellenlängen, jeweils im Verhältnis zu 577 nm, aufgetragen.

$$\text{rel.}(\lambda K_{a,\lambda}^+) = \frac{\lambda K_{a,\lambda}^+}{577 \text{ nm} \times K_{a,577 \text{ nm}}^+} \quad \text{Gleichung 5-1}$$

Hierfür wurden die f_v^+ -Daten nicht skaliert, wie es noch für die in Abbildung 55 bis Abbildung 59 präsentierten Datensätze getan wurde, um f_v und f_v^+ für Höhen über 42 mm HAB an der Flammenachse gleichzusetzen.

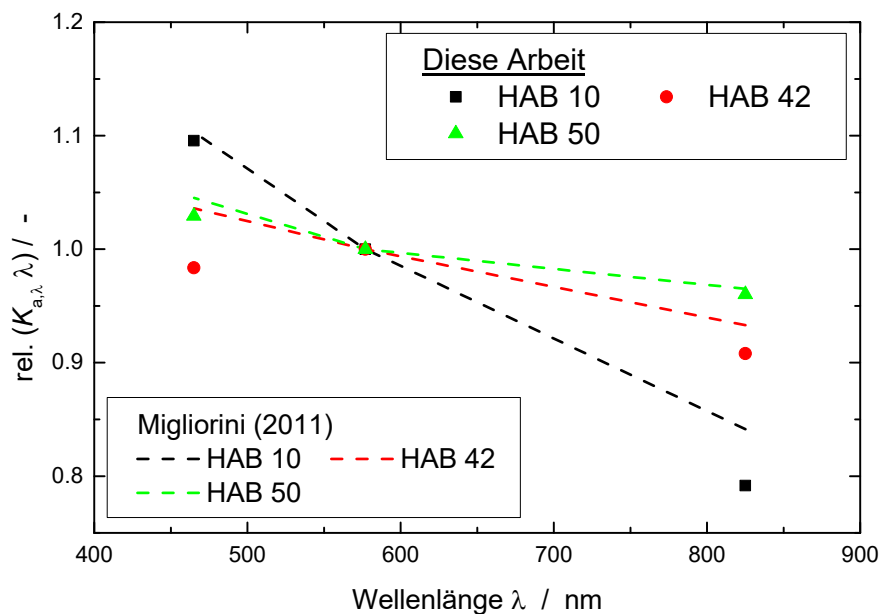


Abbildung 59: Relative Absorptionskoeffizienten [103], normiert mit ihrer entsprechenden Wellenlänge

Die Daten sind für drei Höhen-Positionen HAB (10, 42 und 50 mm) aufgetragen. Die Literatur-Daten sind dabei als gestrichelte Linien eingezeichnet, während die Ergebnisse dieser Arbeit als Symbole dargestellt sind. Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen der aktuellen Arbeit und den Ergebnissen der Literatur, die mit einem anderen Verfahren erhalten wurden. Die aktuelle Arbeit verbessert die Interpretation dieser Ergebnisse mit dem Wissen, dass der kombinierte Einfluss von Ruß und dessen Vorläufern die optischen Eigenschaften beeinflusst, und nicht Ruß allein. Da sich die optischen Eigenschaften des reifen, hochoberhitzbaren Rußes in diesem Spektralbereich nicht mit der Wellenlänge ändern [143], werden die hier beobachteten Unterschiede den Rußvorläufern zugeschrieben.

5.7 Schlussfolgerungen für die Extinktionsmessungen am Hochdruckbrenner

Die Messungen am Hochdruckbrenner hatten unter anderem das Ziel, den durch LII gemessenen Rußvolumenbruch mittels Extinktionsmessungen zu verifizieren. Aus diesem Grund ist es unerlässlich, sicherzustellen, dass beide Verfahren ausschließlich durch den reifen, hochoberhitzbaren Ruß beeinflusst werden, der durch LII gemessen werden kann.

Die Vergleiche von Extinktion und LII an der nicht-vorgemischten, laminaren Flamme des Gülder-Brenners zeigen deutlich auf, dass die aus den Extinktionsdaten gewonnen „scheinbaren“ Rußvolumenbrüche f_v^+ deutlich über den durch LII bestimmten Rußvolumenbrüchen f_v liegen und dieser Unterschied dem Umstand zugeschrieben werden kann, dass das Extinktionsverfahren neben dem reifen, hochoberhitzbaren Ruß auch dessen Vorläufer detektiert. Deren Einfluss und damit der Unterschied zwischen f_v^+ und f_v sinkt mit größer werdender Wellenlänge, ist jedoch bis zur größten untersuchten Wellenlänge von 825 nm noch messbar (vgl. Abbildung 55). Zum Vergleich kam die jüngste Arbeit der Literatur, die sich mit der wellenlängenabhängigen Absorption von Rußvorläufern beschäftigt [50] zu dem Ergebnis, dass 680 nm die (scheinbar) größte Wellenlänge ist, für die ein Fluoreszenz-Spektrum gemessen werden konnte. Da Moleküle jedoch absorbieren können, ohne zu fluoreszieren, kann von dieser Beobachtung nicht auf die Absorption zurückgeschlossen werden. Die Tatsache, dass für Rußvorläufer Fluoreszenzsignale nur bis zu einer Anregungswellenlänge von 680 nm beobachtet werden konnten, im Rahmen dieser Arbeit jedoch Absorptionen noch bis 825 nm nachgewiesen wurden, unterstreicht diese These nachhaltig und stellt zugleich klare Bedingungen für die Vergleichbarkeit der Rußvolumenbrüche aus Extinktion bzw. LII: Entweder muss die Extinktionswellenlänge über 825 nm liegen (wie weit ist jedoch nicht bekannt) oder die Messungen erfolgen an Stellen in der Rußzone, an denen anzunehmen ist, dass alle Vorläufer bereits zu Ruß reagiert sind.

Daher wird die für die Messungen am Hochdruckbrenner verwendete Extinktionswellenlänge von 785 nm als nicht ausreichend erachtet, um zuverlässig die Detektion von Rußvorläufern zu vermeiden. Als Schlussfolgerung daraus wurden am Hochdruckbrenner ausschließlich Messungen durchgeführt, die ausreichend weit von der Flammenfront entfernt sind, um sicherzustellen, dass sämtliche Vorläufer zu reifem, hochoberhitzbarem Ruß entwickelt sind bzw.

der Anteil der Rußvorläufer als vernachlässigbar gering angenommen werden kann. Extinktionsmessungen wurden am Hochdruckbrenner folglich bei einer Mindesthöhe von 10 mm HAB durchgeführt. Für den zentralen Teil der vergleichenden Untersuchung am Hochdruckbrenner wurde eine Höhe von 15 mm HAB gewählt.

6 Hochdruckbrenner: Messungen, Ergebnisse und Auswertung

Dieses Kapitel ist inhaltlich identisch mit Inhalten einer eigenen Veröffentlichung (Erstautorschaft) [101].

Am Hochdruckbrenner wird die Methode des TiRe-LII daraufhin untersucht, ob die durch dieses Verfahren bei erhöhtem Druck bestimmten Größen Rußvolumenbruch und Partikeldurchmesser korrekt sind bzw. unter welchen Randbedingungen die Auswertungen erfolgen müssen, um repräsentative Ergebnisse zu erhalten. Zu diesem Zweck werden zwei vergleichende Messtechniken eingesetzt: Extinktion zur Verifizierung des Rußvolumenbruchs und Probenahme mit anschließender TEM-Auswertung zur Verifizierung der Partikeldurchmesser. In den vorigen Kapiteln wurde für Extinktion gezeigt, dass sie am Hochdruckbrenner bei einer Höhe von mindestens 10 mm HAB durchgeführt werden muss, um Absorption an Rußvorläufern zu vermeiden. Für das Probenahme-Verfahren wurde gezeigt, dass es als berührendes Verfahren die Flamme nur minimal stört und so in der Lage ist, Vergleichswerte für LII zu liefern.

In diesem Kapitel werden vor den Vergleichen für Rußvolumenbruch und Partikelgröße die notwendigen Einflussgrößen für die Berechnungen bestimmt. Diese sind für Extinktion die Länge des Pfades, die der Laser durch das Partikel-beladene Volumen zurücklegt, was dem Durchmesser der Rußzone bzw. dem Flammendurchmesser des Innenbrenners entspricht. Für die Bestimmung der Partikelgröße durch LII wird die Gastemperatur benötigt. Diese wird mittels spektral-aufgelöster Pyrometrie mit der Annahme bestimmt, dass sich die Partikel vor dem Aufheizen und nach dem Abkühlen im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Gasumgebung befinden.

Im Anschluss daran werden für den Rußvolumenbruch die Ergebnisse von LII und Extinktion einzeln vorgestellt und nachfolgend miteinander verglichen, bewertet und Schlussfolgerungen für die LII-Messungen gezeigt, bevor ein Vergleich der erhaltenen Messwerte mit Literaturdaten erfolgt.

Für die Partikelgröße werden die Ergebnisse von LII und Probenahme + TEM einzeln vorgestellt und im Anschluss miteinander verglichen. Aus diesem Vergleich heraus werden schließlich Randbedingungen für die Verwendung von LII im Hochdruck abgeleitet

6.1 Bestimmung der Rußzonen-Durchmesser

Über Fotografien der Flamme bzw. der Rußzone bei verschiedenen Drücken wird jeweils der Durchmesser der Rußzone als Funktion der Höhe HAB berechnet. Diese sind zur Bestim-

mung des Rußvolumenbruchs f_v aus den Daten der Extinktionsmessungen erforderlich, da hier die Länge des Pfades durch die Rußzone in die Berechnung eingeht. Diese Fotografien sowie deren geometrische Auswertung sind in Abbildung 60 gezeigt:

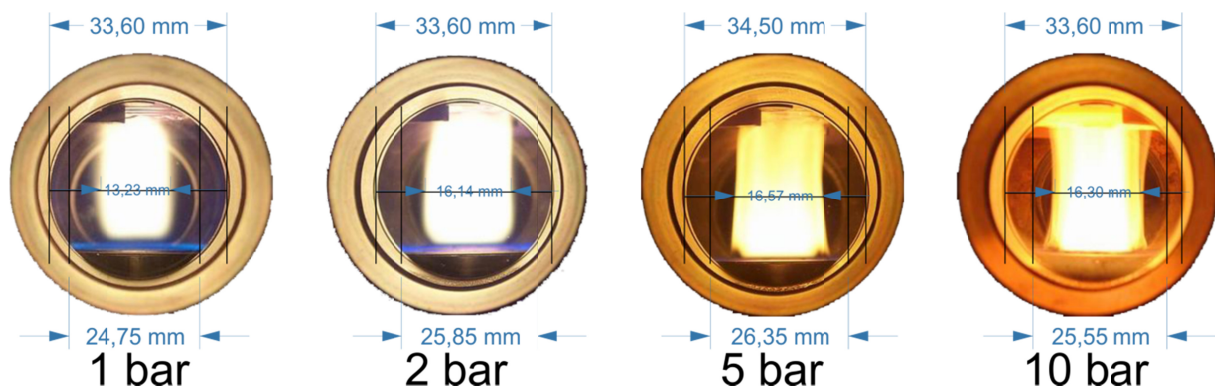


Abbildung 60: Fotografien der Hochdruckflammen bei Drücken von 1 – 10 bar [8]

Abbildung 60 zeigt die Aufnahmen mit Angabe der Durchmesser der Fensteröffnungen. Dabei entsprechen die Maße in den Abbildungen der Größenordnung im jeweiligen Bild, nicht der Realität. Der Durchmesser der Fensteröffnung beträgt 40 mm und die rußende Flamme liegt genau in der Mitte zwischen beiden Fensteröffnungen. Somit lässt sich der reale Durchmesser der Rußzone mithilfe geometrischer Optik berechnen.

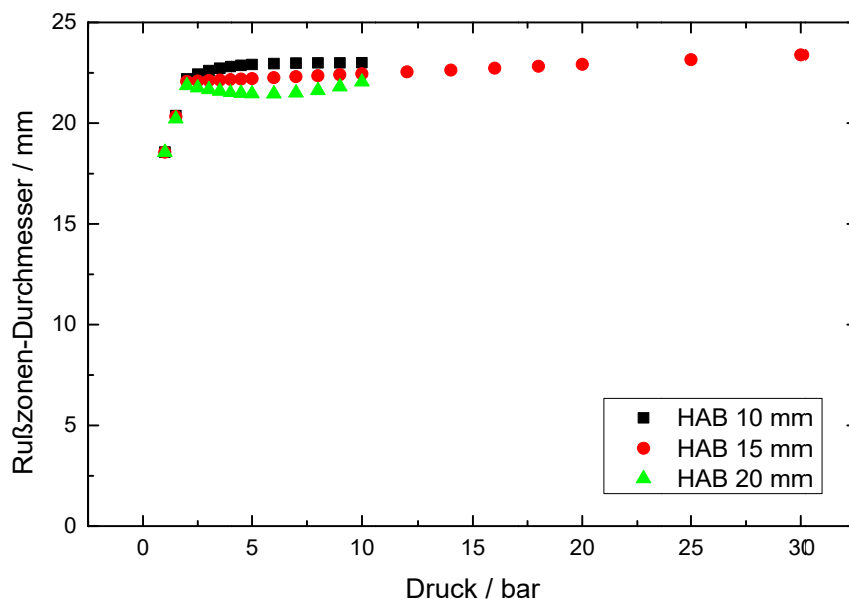


Abbildung 61: Verlauf der Rußzonen-Durchmesser bei verschiedenen Höhen über dem Brenner (HAB) als Funktion des Drucks

Die so erhaltenen Durchmesser sind aus verschiedenen Aufnahmen gemittelt (mindestens drei pro Druckstufe). In der Auftragung Durchmesser über Druck sind Zwischenschritte interpoliert sowie für HAB 15 mm auch für höhere Drücke extrapoliert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 61 aufgetragen. Da im Rahmen dieser Arbeit verschiedene diagnostische Methoden bei einer Höhe von 15 mm über dem Brenner (HAB) verglichen werden, wurde der Rußzonen-Durchmesser auch nur für diese Höhe für alle Drücke berechnet. Interessanterweise

besitzt die Flamme bei hohen Drücken einen minimalen Durchmesser bei eben dieser Höhe von 15 mm HAB, was auch der Grund dafür ist, dass der Durchmesser über den gesamten Druckbereich hier vergleichsweise konstant ist.

Für die Extinktionsmessungen wurde bei der Fehlerbetrachtung ein systematischer Fehler bei der Bestimmung des Rußzonen-Durchmessers von 10% einbezogen.

6.2 Bestimmung der Flammentemperatur mittels spektral aufgelöster Pyrometrie

Für die Funktionsanpassung (Fit) des zeitaufgelösten LII-Signals während der Partikelabkühlung wird die Gastemperatur und die Aufheiztemperatur der Rußpartikel benötigt [8, 9, 17, 27, 93]. Für die in dieser Arbeit untersuchten Flammen, kann ein thermisches Gleichgewicht zwischen den Partikeln und ihrer Gasumgebung vor der Laseraufheizung und nach der Abkühlung angenommen werden. Folglich, sind die Temperaturen der Partikel und ihrer Gasumgebung zu diesen Zeiten (annähernd) gleich.

Bei der spektral aufgelösten Pyrometrie werden die Temperaturen bestimmt, indem Funktionsanpassungen mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate („least squared“-Fits) von Graukörper-Planck-Spektren an die gemessenen Ruß-Lumineszenz-Spektren im Wellenlängenbereich von 400–800 nm angepasst werden – mit der Temperatur als variable Größe im Fit.

Abbildung 62 zeigt die Ergebnisse der Temperatur-Fits bei 15 mm HAB in einem Druckbereich von 1–30 bar und ortsaufgelöst in horizontaler Richtung ± 10 mm um die Brennerachse und parallel zum Brennerkopf. Die stark erniedrigten Temperaturverläufe an zwei Stellen mit steigendem Druck sind durch die Reduzierung der Frischgasgeschwindigkeit begründet, um ein Überhitzen des Brenners und insbesondere der Innenbrennermatrix bei längeren Betriebsdauern zu verhindern (siehe Tabelle 4-2).

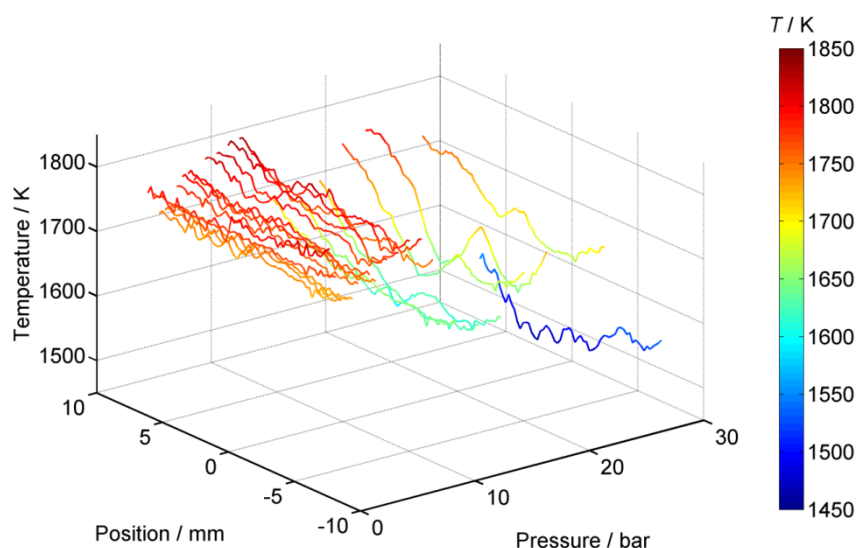


Abbildung 62: Flammentemperatur bei 15 mm Höhe über dem Brenner (HAB) als Funktion von Druck und horizontaler Position

Die Homogenität des Temperaturprofils in horizontaler Richtung ist bis zu einem Druck von 10 bar sehr gut (maximale Abweichung: ± 16 K bei 7 bar). Diese Homogenität ist nur leicht reduziert bis zu einem Druck von 20 bar (maximale Abweichung: ± 50 K bei 20 bar). Dies beweist, dass der Brenner in der Lage ist, homogene Rußzonen in den horizontalen Ebenen parallel zur Brenneroberfläche in einem weiten Druckbereich zu stabilisieren. Dies stellt sicher, dass sog. „Line-of-sight“-Messungen wie Extinktion, Regionen mit homogenen Verbrennungsbedingungen abbilden. Diese Homogenität der Temperatur, die entlang der x-Achse („Position“ in Abbildung 62) beobachtet wird, erlaubt es auch, die verwendete vereinfachte Methode (ohne Abel-Inversion) zur Bestimmung der Flammentemperatur in der radial-symmetrischen Flamme anzuwenden, da keine Temperaturunterschiede entlang des Detektionspfades zu erkennen sind (siehe auch Kap. 4.6.3).

6.3 Bestimmung des Rußvolumenbruchs

6.3.1 Bestimmung des Rußvolumenbruchs mittels LII

Die maximale Intensität des LII-Signals nach der Laseraufheizung ist eine Funktion des Rußvolumenbruchs f_V [7]. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, zu untersuchen, inwieweit die von Melton [1] bestimmte lineare Abhängigkeit zwischen der maximalen LII-Intensität und dem Rußvolumenbruch auch im Hochdruckbereich korrekt ist. Für eine bestimmte Energiedichte des Laserstrahls (Fluence) wurde die notwendige Kalibrierung bei einem Druck von 1,5 bar (Standarddruck des Brenners) mittels einer Vergleichsmessung durch Extinktion durchgeführt. Der so bestimmte Kalibrierungsfaktor wurde anschließend als konstant über dem gesamten Druckbereich angenommen, was das von Melton beschriebene lineare Verhältnis $I_{LII} \sim f_V$ widerspiegelt. Da eine Detektion des LII-Signals bei zwei Wellenlängen (550 und 694 nm) erfolgte, kann f_V auch vom Signal beider Detektionskanäle berechnet werden.

Der Rußvolumenbruch f_V ist in Abbildung 63 für eine Höhe über dem Brenner von 15 mm (HAB) für einen Druckbereich von 1–30 bar aufgetragen. Hierbei ist auffällig, dass der Rußvolumenbruch bis zu ca. 5 bar ansteigt, anschließend bis ca. 16 bar auf einem annähernd konstanten Niveau bleibt und danach mit weiter steigendem Druck abfällt, bis er bei 30 bar fast null erreicht. Dies steht im Gegensatz zur Annahme, dass mit steigendem Druck und somit steigendem Brennstoff-Massenstrom auch der Rußvolumenbruch ansteigen sollte.

Es ist auch erkennbar, dass oberhalb von 5 bar die Messpunkte des 694-nm-Detektionskanals schwächer im Vergleich zum anderen Kanal werden. Dies deutet im Hinblick auf die spektrale Verteilung der Wärmestrahlung auf eine Zunahme der Aufheiztemperatur hin.

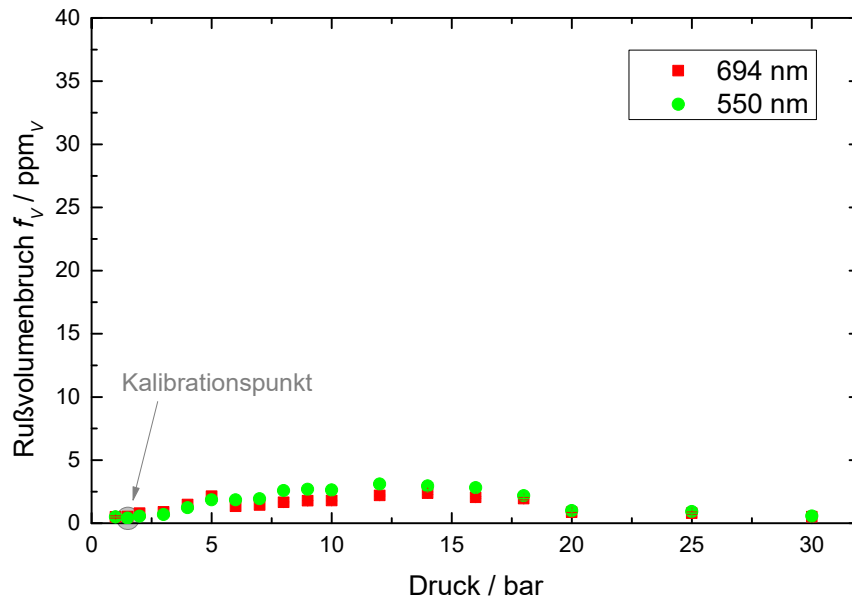


Abbildung 63: Rußvolumenbruch f_v in Abhängigkeit des Drucks, bestimmt durch LII-Messungen für eine Höhe über dem Brenner von 15 mm

6.3.2 Bestimmung des Rußvolumenbruchs durch Extinktion

Extinktionsmessungen wurden im Rahmen dieser Arbeit in einem Druckbereich von 1–30 bar bei einer Höhe von 15 mm HAB durchgeführt und für andere Höhen bis zu einem Druck von 8 bar. Die Verläufe sind in Abbildung 64 dargestellt. Das Absorption-Streuung-Verhältnis wurde zu Null angenommen. Die dargestellten Fehlerbalken sind dominiert durch postulierte systematische Fehler bezüglich der optischen Eigenschaften von Ruß ($E(m)$: 50% Unsicherheit) und der exakten Bestimmung des Rußzonen-Durchmessers und damit der Weglänge des Extinktionslasers durch das partikelbeladene Medium (10% Unsicherheit). Die Standardabweichungen zwischen verschiedenen Messungen (kleinere Fehlerbalken in Abbildung 64) bilden nur einen kleinen Beitrag zum Gesamtfehler. Sie sind bedingt durch Fluktuationen der Flamme und Schwankungen der geregelten Gas-Massenflüsse.

Die Daten zeigen bis zu einem Druck von 8 bar eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den drei untersuchten Höhen über dem Brenner (HAB) und keinen konsistenten Trend des Rußvolumenbruchs f_v in Abhängigkeit von HAB. Die Verweilzeit eines strömenden Gasvolumens in der Flamme ist dabei, ausgehend vom Brennerkopf und einer angenommenen Gas-temperatur von 1600 K, 23, 35 und 46 ms für HAB 10, 15 und 20 mm. Wie angenommen (siehe Kap. 6.3.1, vorletzter Absatz) existiert jedoch eine starke Erhöhung des Rußvolumenbruchs f_v mit steigendem Druck.

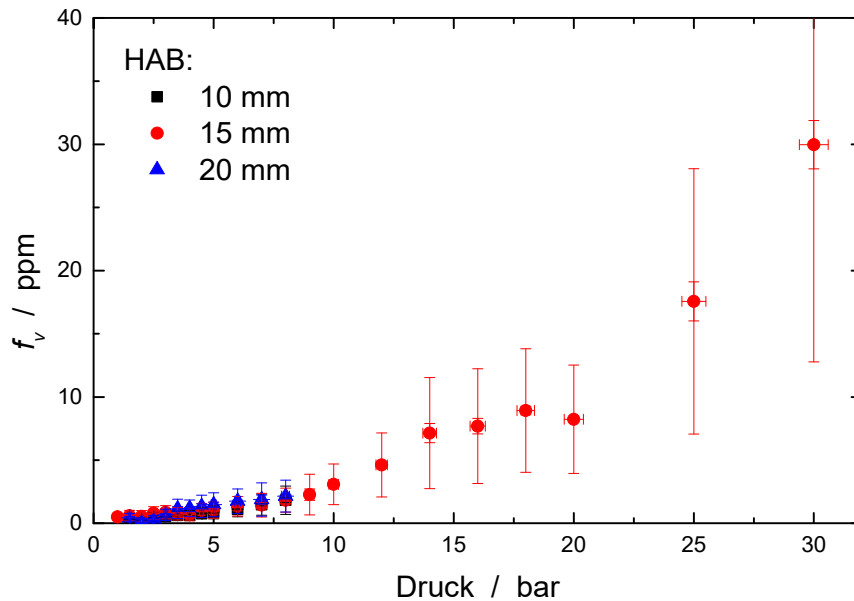


Abbildung 64: Rußvolumenbruch f_v , bestimmt durch Extinktionsmessungen für Höhen über dem Brenner von 10, 15 und 20 mm in Abhängigkeit des Drucks. Die kleineren Fehlerbalken geben die Standardabweichung zwischen verschiedenen Messungen an. Die großen Fehlerbalken geben die gesamten Fehler an und sind durch Unsicherheiten in Bezug auf die optischen Eigenschaften von Ruß dominiert (siehe Text)

6.3.3 Vergleich von Extinktion und LII ohne Reabsorption

Abbildung 65 zeigt den Verlauf des Rußvolumenbruchs für LII beider Detektionswellenlängen sowie für die Extinktionsmessungen. Der Vergleich der Ergebnisse von LII und Extinktion zeigt dabei eine gute Übereinstimmung bis zu einem Druck von ca. 5 bar. Oberhalb von 10 bar weichen die Messwerte beider Methoden erheblich und mit steigendem Druck zunehmend voneinander ab. Während die Werte der Extinktionsmessung mit zunehmendem Druck weiter steigen und so den erwarteten Verlauf nehmen, sinken die Werte der LII-Messungen ab.

Trotz der sehr konservativen Annahmen in Bezug auf die systematischen Fehler für die Extinktion, liegen die Verläufe für LII ab 18 bar nicht innerhalb der Extinktions-Fehlergrenzen. Der Verlauf der Messwerte aus den LII-Experimenten widerspricht dabei nicht nur den Referenzwerten der Extinktion sondern auch der mit bloßem Auge zu erkennenden Zunahme der Ruß-Lumineszenz mit steigendem Druck – die Flammen werden deutlich heller.

Es gibt folglich zwei grundlegende Mechanismen, die die Diskrepanz zwischen Extinktion und LII erklären können:

- 1.) Das LII-Signal steigt auch bei erhöhtem Druck, wie von Melton postuliert, weiter linear mit dem offensichtlich mit dem Druck zunehmenden Rußvolumenbruch an, wird jedoch durch einen zweiten Effekt wieder abgeschwächt
- 2.) Das LII-Signal steigt im Hochdruck nicht mehr linear mit dem Rußvolumenbruch

Es wird in der Folge zunächst der erste Mechanismus untersucht. Der Effekt, der den Rußvolumenbruch mit steigendem Druck wieder abschwächt (Reabsorption), wird dabei als Kor-

rektur auf die LII-Rußvolumenbrüche angewendet. Liegen die so korrigierten Ergebnisse noch immer außerhalb ihrer gegenseitigen Fehlergrenzen, muss die zweite Erklärung ebenfalls zutreffen.

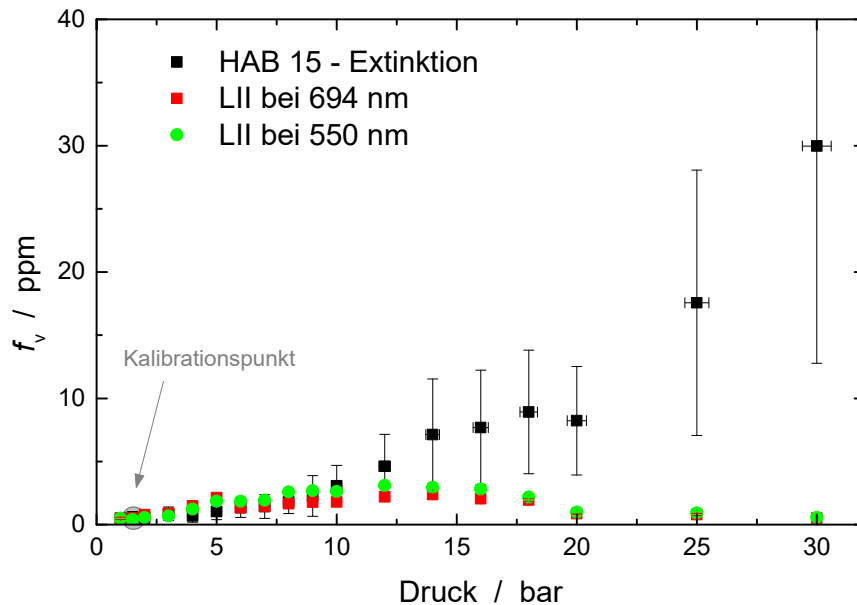


Abbildung 65: Vergleich der Rußvolumenbrüche, bestimmt durch LII (nicht korrigiert) und Extinktion

Der Signalabfall des LII-Rußvolumenbruchs kann (zumindest teilweise) mit der Reabsorption des LII-Signals auf dem Weg zum Detektor erklärt werden. Dabei wird das im LII-Messvolumen induzierte Inkandeszenz-Signal auf dem Weg zum Detektor von den Rußpartikeln absorbiert und ggf. gestreut (Annahme hier jedoch „keine Streuung“ – siehe 6.3.2). Der Prozess, der diese Reabsorption beschreibt, ist Extinktion. Die Reabsorption des LII-Signal durch den Ruß kann folglich anhand des Lambert-Beer'schen Gesetzes berechnet werden.

6.3.4 Bestimmung der Reabsorption des LII-Signals

Mit Verweis auf Gleichung 3-58 bis Gleichung 3-61 kann die Reabsorption des LII-Signals durch die Flamme entlang des Weges zum Detektor in Abhängigkeit von Rußvolumenbruch und Weglänge berechnet werden.

$$\frac{I_{\lambda}}{I_{\lambda,0}} = \exp(-f_v 6\pi E(m)_{\lambda} (1 + \rho_{sa,\lambda}) L) \quad \text{Gleichung 6-1}$$

Hierbei wurde eine Absorption des Lasers durch das Partikel-beladene Volumen vernachlässigt. Berechnungen zeigten, dass die Berücksichtigung dieser Absorption zu einer deutlichen Überkompensation in der Korrektur führen. Dies kann dadurch begründet werden, dass der Laser durch das Relay-Imaging stark gebündelt wird und erst am Messpunkt seinen Soll-Querschnitt und somit seine Soll-Strahlungsdichte erreicht. Vorher ist letztere stark erhöht und sublimiert somit einen Teil der Rußpartikel auf dem Weg zum Messvolumen mit den ers-

ten auftreffenden Photonen. Die nachfolgenden können sich dann ungehindert durch das entstandene Volumen mit niedriger Rußkonzentration ausbreiten.

Das Ergebnis der Berechnungen zur Absorption des LII-Signals ist in Abbildung 66 dargestellt. Dabei sind für fünf verschiedene Rußvolumenbrüche die relativen Anteile der transmittierten Intensität im Verhältnis zur Ausgangsintensität als Funktion der Weglänge durch die Rußzone aufgetragen.

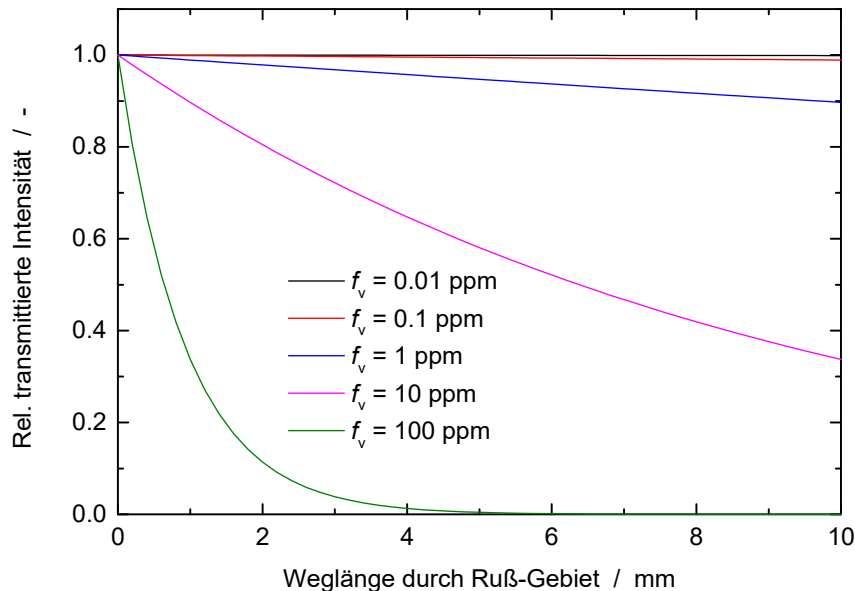


Abbildung 66: Berechnete Reabsorption des LII-Signals durch Ruß als Funktion der Weglänge durch die Flamme

Bei der Berechnung der Reabsorption wurde Streuung vernachlässigt ($\rho_{sa,\lambda} = 0$) und $E(m)$ zu 0,4 angenommen. Man sieht deutlich, dass Reabsorption für kurze Wegstrecken bzw. dünne Rußzonen (Bereich weit links in der Abbildung) und geringe Rußkonzentrationen (obere drei Kurven) vernachlässigbar ist. Für die in dieser Arbeit vorliegende Wegstrecke von ca. 10 mm (rechter Rand in Abbildung 66) und die mit Extinktion bestimmten Rußvolumenbrüche wird jedoch deutlich, dass die Reabsorption des LII-Signals einen deutlichen Einfluss hat.

6.3.5 Vergleich von Extinktion und LII mit Reabsorption

Die über LII bestimmten Rußvolumenbrüche wurden mittels der berechneten Reabsorption korrigiert. Dabei wurde für $E(m)$ ein Fehler von 50% und für die ermittelte Wegstrecke (Flammenradius) ein Fehler von 10% angenommen. Mit zunehmendem Rußvolumenbruch steigt auch die Reabsorption und folglich der Korrekturfaktor und mit ihm der Fehler. Für die Stellen an denen das Inkandescenz-Signal fast vollständig reabsorbiert wird, entstehen somit auch sehr große Fehlergrenzen durch die definierten Unsicherheiten.

Die Ergebnisse der korrigierten LII-Rußvolumenbrüche sind für den LII-Detektionskanal 1 (694 nm) in Abbildung 67 und für den LII-Detektionskanal 2 (550 nm) in Abbildung 68 aufgetragen.

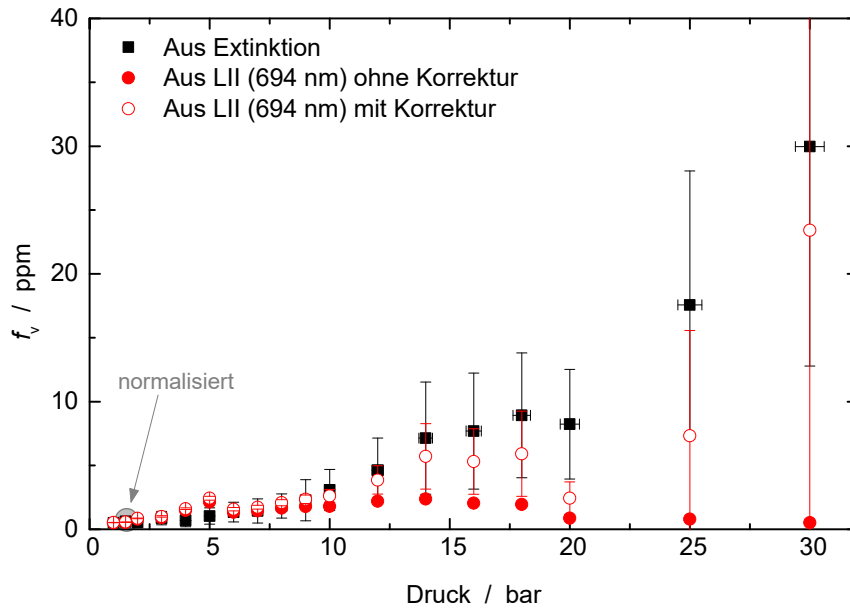


Abbildung 67: Vergleich der Rußvolumenbrüche, bestimmt durch Extinktion und LII bei 694 nm (korrigiert bezüglich Reabsorption)

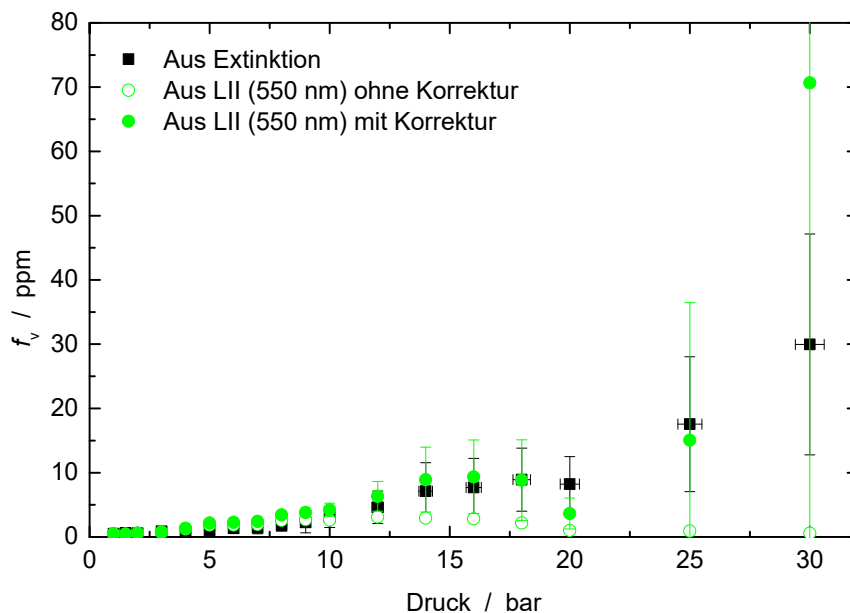


Abbildung 68: Vergleich der Rußvolumenbrüche, bestimmt durch Extinktion und LII bei 550 nm (korrigiert bezüglich Reabsorption)

Durch die Korrektur der LII-Signale bezüglich deren Reabsorption sind die Messwerte für beide LII-Detektionswellenlängen in guter Übereinstimmung mit den durch Extinktion bestimmten Rußvolumenbrüchen. Oberhalb von 12 bar ist jedoch eine zunehmende Diskrepanz zu sehen, die jedoch nicht konsistent für beide Detektionswellenlängen ist. Die Diskrepanzen liegen jedoch stets innerhalb der Fehlergrenzen. Aus diesem Grund kann geschlossen werden, dass durch die Übereinstimmung der Messwerte aus LII und Extinktion innerhalb der gegenseitigen Fehlergrenzen, die von Melton bestimmte lineare Abhängigkeit zwischen LII-Signal und Rußvolumenbruch für den betrachteten Druckbereich korrekt ist. Für

den 694-nm-Detektionskanal liegen die Rußvolumenbrüche von LII und Extinktion bei 20 bar zwar leicht außerhalb ihrer gegenseitigen Fehlergrenzen, jedoch sind übrige systematische Abweichungen, wie z.B. die Annahme der vernachlässigbaren Streuung, ausreichend, um diese Diskrepanz zu erklären, zumal sie nur bei 20 bar auftritt.

Die Ergebnisse zeigen auch den vorab beschriebenen zunehmenden Einfluss der Signal-Reabsorption bei hohen Ruß-Konzentrationen. In deren Folge werden große Korrekturfaktoren berechnet. Mit der Korrektur wächst auch der Fehlerbalken durch die angenommenen Unsicherheiten bezüglich $E(m)$ und der Weglänge durch die Flamme von 50 bzw. 10%. Dies erklärt die sehr großen Fehlerbalken bei 30 bar.

Leider ist es nicht möglich, das LII-Signal direkt ohne eine vergleichende Methode bezüglich der Reabsorption zu korrigieren. Dies ist darin begründet, dass ein niedriges LII-Signal stets zwei Ursachen haben kann:

- 1.) einen niedrigen Rußvolumenbruch und niedrige Reabsorption oder
- 2.) einen hohen Rußvolumenbruch und hohe Reabsorption.

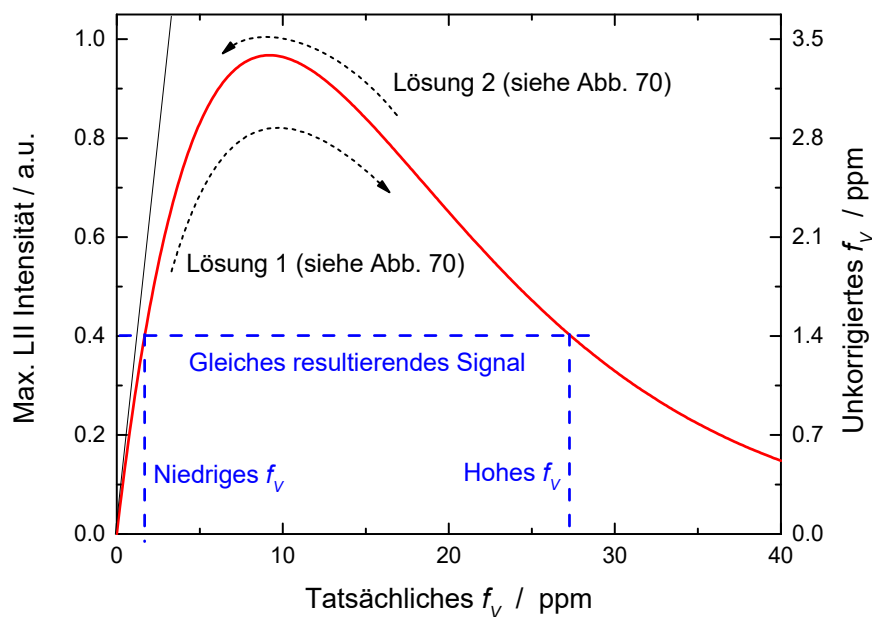


Abbildung 69: Zwei Lösungen für das bezüglich Reabsorption korrigierte LII-Signal bei einer Weglänge von 10 mm durch die Rußzone – Die schwarze dünne Linie zeigt die erwartete lineare Abhängigkeit unter der Annahme, dass keine Reabsorption stattfindet

Abbildung 69 zeigt deutlich das aufgezeigte Problem. Die dünne schwarze Linie stellt die erwartete lineare Abhängigkeit zwischen dem Rußvolumenbruch (Abszisse) und der maximalen LII-Intensität (linke Ordinate) dar. Die rote Kurve zeigt dagegen unter Einberechnung der Reabsorption den Verlauf des nicht-korrigierten Rußvolumenbruchs (rechte Ordinate) über dem tatsächlichen Rußvolumenbruch (Abszisse). Eine eindeutige Lösung existiert nur an einer Stelle (Maximum der roten Kurve). Für alle anderen Punkte bietet das gemessene LII-Signale zwei Lösungen bezüglich der korrigierten Intensität.

Da jedoch beide Lösungen für kleine bzw. große Rußvolumenbrüche stark voneinander abweichen, wird in der Folge eine Methode vorgestellt, die korrekten Werte „auszuwählen“. Ist

wie in den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen der generelle Trend der Rußvolumenbrüche bekannt, kann die Korrektur bezüglich der Reabsorption ohne die Referenz-Methode durchgeführt werden. Aufgrund der genaueren Messwerte der Extinktion ist die Korrektur in Abbildung 70 ein wenig schlechter im Vergleich zu Abbildung 67.

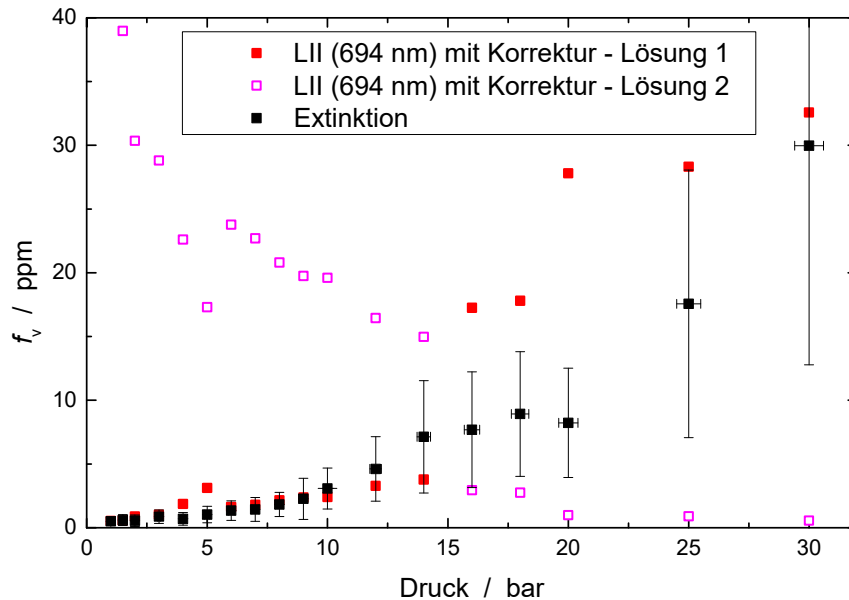


Abbildung 70: Rußvolumenbruch, direkt korrigiert bezüglich Reabsorption ohne zusätzliche Referenzwerte; Ergebnisse für die zwei möglichen Lösungen – Fehlerbalken für LII wurden zwecks Übersichtlichkeit nicht dargestellt

Man sieht, dass die zwei Lösungen bei sehr kleinen und sehr großen Rußvolumenbrüchen stark voneinander abweichen. Es ist somit essentiell notwendig, zu wissen, wie sich der Rußvolumenbruch innerhalb der Messreihe tendenziell verhält. Es werden zumindest grundlegende Informationen zur Struktur der Rußzone benötigt, um die durch LII bestimmten Rußvolumenbrüche bezüglich Reabsorption korrigieren zu können. Ist dies nicht der Fall (z.B. in fluktuierenden Systemen wie Diesel-Motoren), können moderate Fehler von diesem Effekt resultieren. Man sieht jedoch auch, dass bei Vorhandensein der entsprechenden Informationen, das LII-Signal ohne Referenzmethode bezüglich Absorption korrigiert werden kann. In Anbetracht der großen Korrekturfaktoren, mit denen die LII-Rußvolumenbrüche bezüglich Absorption korrigiert werden, liegen die korrigierten Werte der Lösung 1 in guter Übereinstimmung mit den Extinktions-Rußvolumenbrüchen.

Zudem muss mit Verweis auf Abbildung 66 im Blick behalten werden, dass die Korrektur bezüglich der Reabsorption nur für dicke Rußzonen und/oder hohe Rußkonzentrationen relevant wird. Anwendungen wie die motorische Verbrennung bilden nur sehr dünne Rußzonen aus. Von daher kann die Methode der laserinduzierten Inkandeszenz (LII) für die Bestimmung von Rußvolumenbrüchen in Brennräumen genutzt werden – die Reabsorption ist in diesem Fall vernachlässigbar klein, solange nicht extrem hohe Rußkonzentrationen in diesen dünnen Rußzonen auftreten (siehe Abbildung 66). Messungen beispielsweise in einem Abgasstrom sind aufgrund der geringen Rußkonzentration nicht in relevantem Maß von der Korrektur betroffen.

6.3.6 Vergleich der Ergebnisse für f_v mit Literaturwerten

Studien zur Bestimmung von Rußvolumenbrüchen in Hochdruckflammen, die als Vergleich für die in dieser Arbeit gewonnen Ergebnisse genutzt werden können, wurden von Heidermann und später von Stahlberg durchgeführt.

Stahlberg (Universität Göttingen) hat winkel-aufgelöste Streulicht-Messungen in Kombination mit Extinktion in vorgemischten Ethylen-Luft-Flammen bis 5 bar durchgeführt [42]. An demselben Brenner wurden durch die gleiche Gruppe Extinktions- und Streulichtmessungen in Kombination mit TEM-Messungen für Drücke bis 70 bar durchgeführt [43].

In Abbildung 71 und Abbildung 72 werden die Rußvolumenbrüche beider Studien mit den in dieser Arbeit durch Extinktion bestimmten Rußvolumenbrüchen bei verschiedenen HAB-Positionen miteinander verglichen.

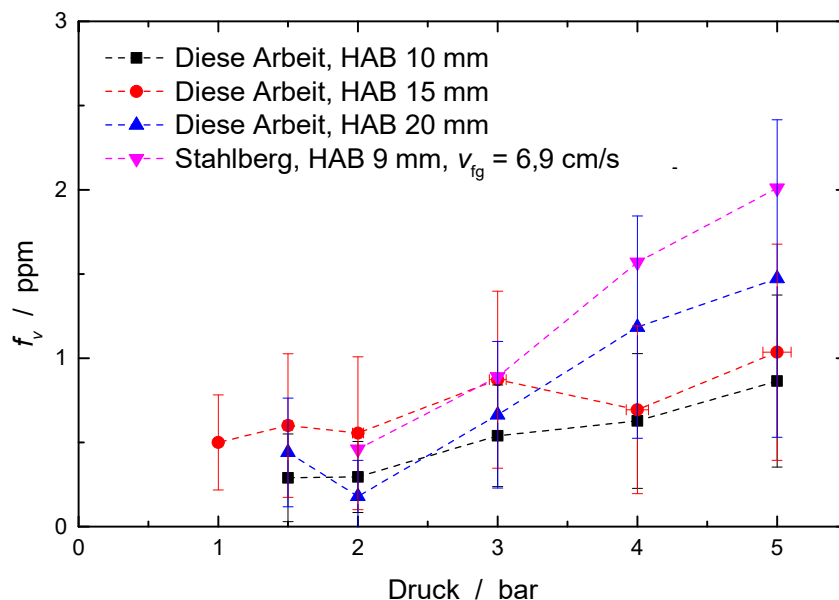


Abbildung 71: Vergleich der Extinktionsmessungen mit Literaturwerten bis 5 bar [42]

Man sieht, dass die Ergebnisse dieser Arbeit im gezeigten Druckbereich bis 5 bar gut mit den Ergebnissen von Stahlberg übereinstimmen. Sowohl die Größenordnung als auch die Steigung der Kurven sind innerhalb der Fehlerbalken in guter Übereinstimmung.

Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen dieser Arbeit und der Literatur für Drücke bis 30/35 bar. Die Ergebnisse in dieser Arbeit zeigen, dass kleine Änderungen an der Frischgasgeschwindigkeit keine signifikante Änderung am Rußvolumenbruch hervorrufen. Die (im Falle der Heidermann-Daten) leichte Absenkung des C/O-Verhältnisses (0,68 statt 0,7) führt zu einer leichten Abnahme des Rußvolumenbruchs. Der Rußvolumenbruch steigt für alle Messreihen mit dem Druck an, wobei die Steigung selbst mit steigendem Druck zunimmt. Diese Steigungen der Kurvenverläufe sind bis 30 bzw. 35 bar sehr ähnlich, was unterstreicht, dass die Extinktionsmessungen, die in dieser Arbeit zur Verifizierung der LII-Rußvolumenbrüche genutzt wurden, von hoher Qualität sind und folglich nochmals deren Eignung als Referenzmethode herausstellt.

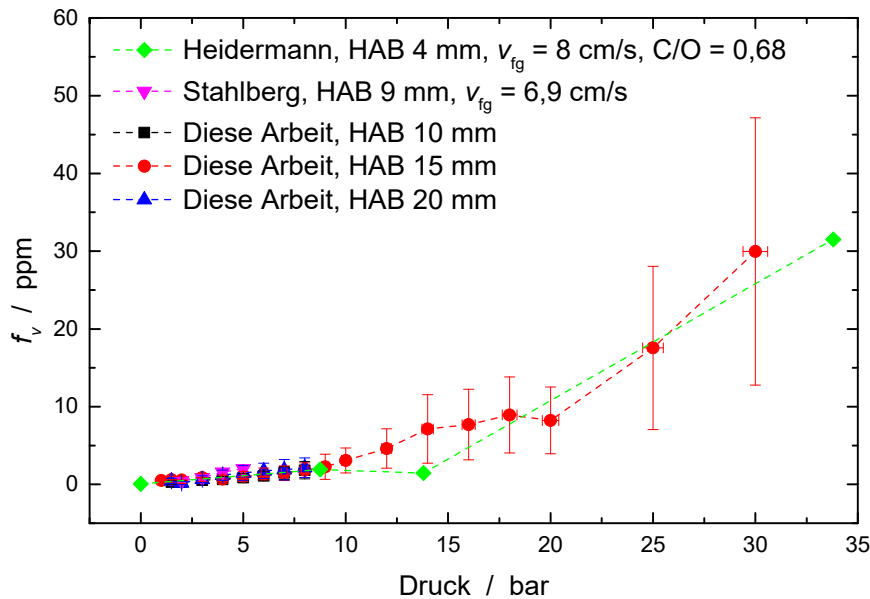


Abbildung 72: Vergleich der Extinktionsmessungen mit Literaturwerten bis 30/35 bar [43]

6.4 Bestimmung der Partikelgröße

6.4.1 Bestimmung der Partikelgröße mittels TiRe-LII

Partikelgrößen-Messungen mittels TiRe-LII bedienen sich der zeitaufgelösten Abkühlung der Partikel nach dem Aufheizen durch den Laser. In den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurden die Aufheiztemperaturen der Partikel mittels Zwei-Farben-Pyrometrie bestimmt. Dies verlangt, dass das relative Signal der beiden Detektionskanäle bekannt und konstant ist. In Experimenten bis 5 bar waren die so ermittelten Aufheiztemperaturen im erwarteten Bereich für „Low-fluence“-LII (~ 3000 K). Oberhalb von 5 bar, waren die Aufheiztemperaturen stark erhöht, bis hin zu physikalisch unrealistischen Temperaturen von über 6000 K. Im Gegensatz dazu, wird bei konstanter Laser-Fluenz ein Abfallen der Aufheiztemperatur erwartet, da die Wärmeleitung zwischen aufgeheiztem Partikel und Gasumgebung mit zunehmender Gasdichte erhöht wird. Somit kann das Partikel bereits während der kurzen Aufheizphase Teile dieser Wärme an seine Umgebung abgeben. Diese Diskrepanz zwischen den Messwerten und der Theorie wird der bereits beschriebenen Reabsorption des LII-Signals zugeschrieben (siehe Kap. 6.3.4). In diesem Fall haben bereits kleine Abweichung im wellenlängenabhängigen Extinktionskoeffizienten starke Auswirkungen auf das Verhältnis der detektierten LII-Signale und damit auf die bestimmten Aufheiztemperaturen. Um dieses Problem zu umgehen, wurden die Aufheiztemperaturen ausschließlich für niedrige Rußvolumenbrüche bestimmt, bei einer Laser-Fluenz von $\sim 80 \text{ mJ/cm}^2$ (für alle Experimente benutzt). Basierend auf diesen Ergebnissen wurden die Aufheiztemperaturen für höhere Drücke mit LIISim berechnet und folglich als Eingabeparameter für die Modell-Funktion der Partikelgrößenbestimmung benutzt.

LIISim beinhaltet verschiedene Modelle zur Wärmeleitung (siehe Theorie). Für die Analyse der LII-Signalabfälle sind Annahmen bezüglich der Partikelgrößenverteilung notwendig. In

Abbildung 73 sind die mittleren Partikelgrößen, bestimmt unter Benutzung von drei Wärmeleitungsmodellen (frei-molekular, McCoy & Cha sowie Fuchs), dargestellt. Für das Fuchs-Modell wurde neben der Annahme der monodispersen Partikelgröße auch eine polydisperse Größenverteilung (log-normal, $\sigma_g = 1,2$) als Grundlage verwendet. Ebenso wurde der Effekt der Aggregatbildung untersucht. Hier wurde die Anzahl der Partikel pro Aggregat aus den TEM-Messungen bestimmt und mit einem Wert von 100 der Auswertung durch LIISim zugrunde gelegt. Für monodisperse Annahmen ist die Primärpartikelgröße (linke Ordinate) angegeben und für polydisperse Verteilungen deren mittlere Partikelgröße (engl. „Count median diameter“ bzw. CMD) auf der rechten Ordinate.

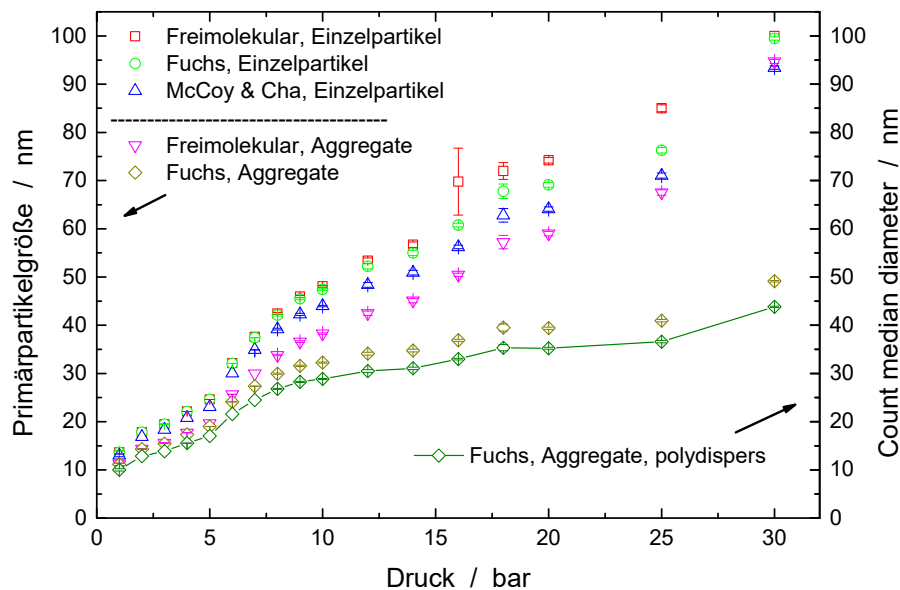


Abbildung 73: Mittlere Partikelgrößen, bestimmt durch TiRe-LII für Drücke von 1–30 bar und 15 mm HAB. Verschiedene Modelle zur Wärmeleitung wurden verwendet (siehe Text)

Man sieht, dass die Partikelgröße für alle verwendeten Wärmeleitungsmodelle und Randbedingungen bezüglich Aggregation und Größenverteilung mit zunehmendem Druck ansteigt. Jedoch ergibt sich mit steigendem Druck eine zunehmend eklatante Diskrepanz zwischen den verschiedenen Randbedingungen der Wärmeleitung, Aggregation und Partikelgrößenverteilung.

Sowohl für die Einzelpartikel als auch für die Aggregate sind die mit dem freimolekularen Modell bestimmten Primärpartikelgrößen jeweils höher als die mit dem Fuchs-Modell erhaltenen Ergebnisse. Mit dem Modell nach McCoy & Cha liegen die Werte noch leicht unter dem Fuchs-Modell. Die Berücksichtigung von Aggregaten führt für beide betrachteten Modelle (Freimolekular und Fuchs) zu deutlich niedrigeren Primärpartikelgrößen bei Drücken über 10 bar. Die Verwendung einer polydispersen Partikelgrößenverteilung (für Fuchs-Modell gezeigt) reduziert die erhaltene Primärpartikel weiter, wenn auch nicht so stark, wie die Verwendung von Aggregaten.

Um zu bestimmen, welches Modell für den betrachteten Bereich der Messungen am geeignetsten ist, werden sie in der Folge mit den unabhängigen Werten der Probenahme verglichen.

6.4.2 Bestimmung der Partikelgröße mit TEM

Um die mittels TiRe-LII bestimmten Partikelgrößen zu vergleichen, wurden TEM-Analysen an thermophoretisch abgeschiedenen Rußproben durchgeführt [11]. Eine statistisch relevante Anzahl von Primärpartikeln wurde vermessen und in Größenklassen eingeteilt, die in Histogrammen geplottet wurden. Log-Normal-Verteilungen [49] wurden an diese Histogramme angepasst, und ergeben den mittleren Partikeldurchmesser CMD und dessen Standardabweichung.

Die Messungen zeigen, dass das entwickelte System zur thermophoretischen Probenahme [11] adäquat anwendbar ist, um Partikelproben hoher Qualität aus den herausfordernden Bedingungen von Hochdruckflammen zu entnehmen.

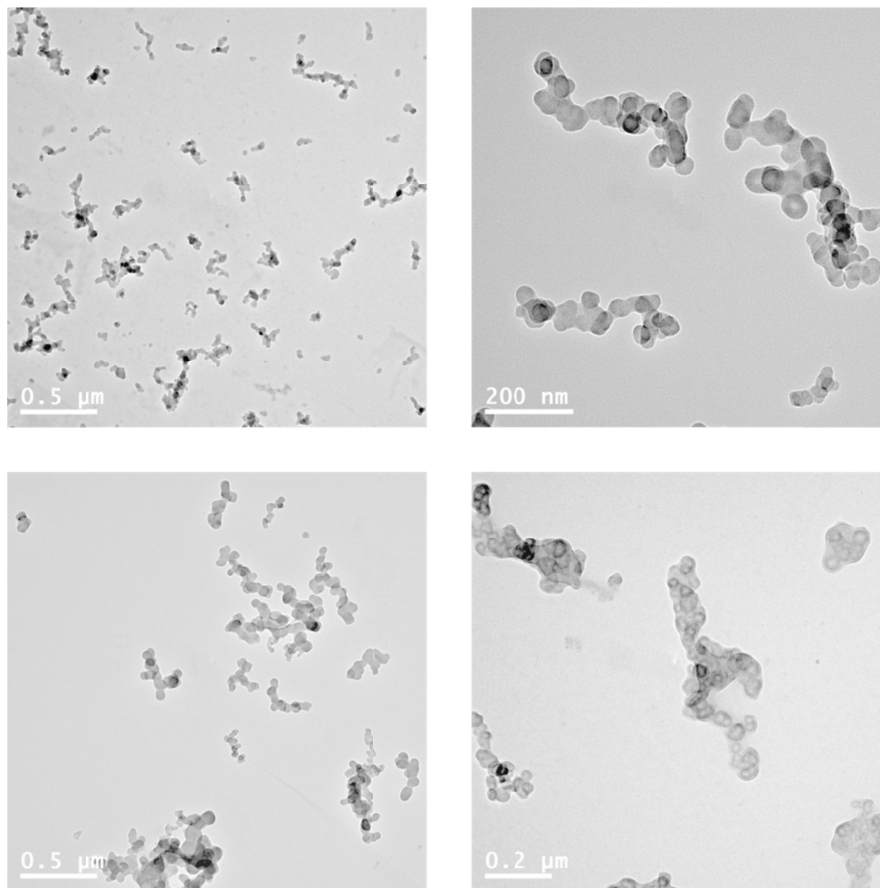


Abbildung 74: TEM-Bilder von Ruß, entnommen bei einer Höhe von 15 mm HAB bei 1,5 bar (o. l.), 5 bar (o. r.), 10 bar (u. l.) und 20 bar (u. r.)

Abbildung 74 zeigt locker verbundene Primärpartikel und Aggregation über den gesamten Druckbereich bis 20 bar, wobei die Aggregation bei 20 bar stärker wird. Die Primärpartikelgröße steigt mit zunehmendem Druck und eine Log-Normal-Verteilung kann gut an alle erstellten Histogramme angepasst werden.

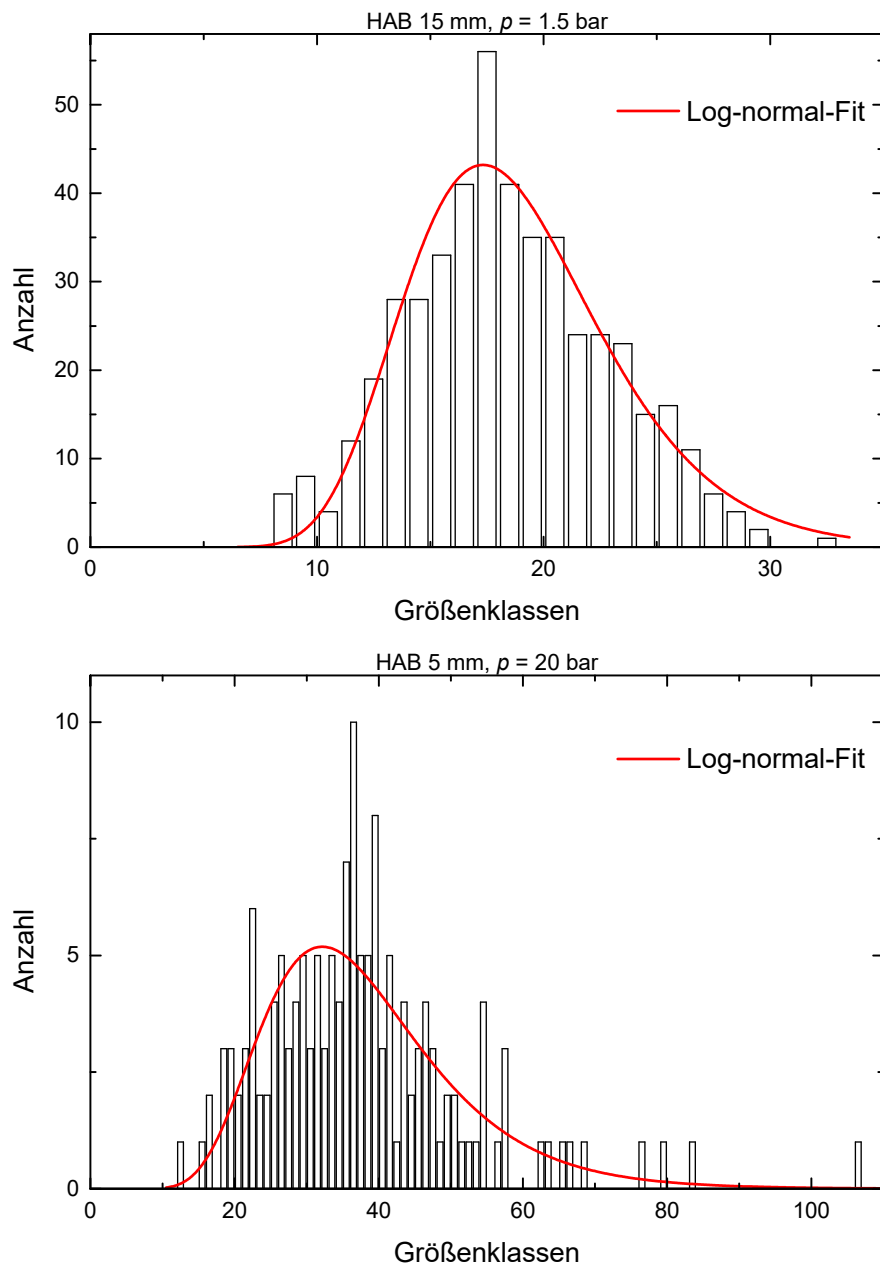


Abbildung 75: Aus TEM-Bildern der entnommenen Rußproben erstellte Rußpartikel-Größenverteilung, oben: 15 mm HAB und 1,5 bar, unten: 5 mm HAB und 20 bar

Abbildung 75 zeigt als Auswahl die Histogramme bei zwei verschiedenen Höhen und Drücken. Man sieht, dass die Log-normal-Fits jeweils gute bis sehr gute Übereinstimmung mit dem Histogramm zeigen. In Kap. 3.4.4 wurde diskutiert, dass für das Übergangs-Regime eine Abhängigkeit der thermophoretischen Geschwindigkeit von der Knudsen-Zahl besteht [114-116]. Diese wird jedoch innerhalb einer Messreihe (Druck und Temperatur konstant) ausschließlich durch die Partikelgröße variiert. Somit ist die daraus folgende Abhängigkeit zu vernachlässigen und wäre sonst auch in einer Abweichung der Histogramme vom Log-normal-Verlauf zu erkennen. Dies ist nicht der Fall und folglich ist die ursprüngliche Annahme korrekt, dass dieser Einfluss der größenabhängigen thermophoretischen Geschwindigkeit vernachlässigbar ist.

Die angepassten Lognormal-Verteilungen ergeben über alle Drücke eine Standardabweichung von $\sigma_g = 1,2$ für 5 bar und $\sigma_g = 1,2 (\pm 0,08)$ für 1,5 bar, 10 bar sowie 16, 18 und 20 bar (jeweils bei HAB 15 mm). Die Anzahl der Primärpartikel pro Aggregat wurde zu ca. 100 bestimmt, mit einer Abweichung von $\pm 10\%$ zwischen den Mittelwerten verschiedener Drücke bei HAB 15 mm. Diese Werte wurden für die Berücksichtigung von Aggregation und polydisperser Partikelgrößenverteilung in den TiRe-LII-Fits verwendet (siehe Kap. 6.4.1).

6.4.3 Vergleich von TiRe-LII und TEM

Um die korrekten Parameter (Wärmeleitungsmodell, Aggregation, Partikelgrößenverteilung) für die Partikelgrößenbestimmung durch TiRe-LII zu bestimmen, werden die Partikelgrößen aus TiRe-LII und Probenahme + TEM miteinander verglichen.

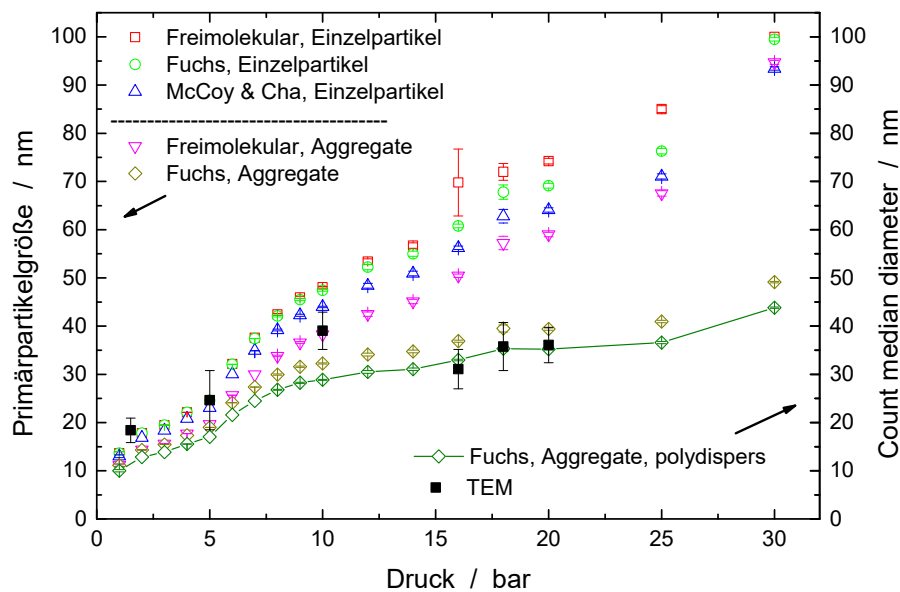


Abbildung 76: Mittlere Partikelgrößen, bestimmt durch TiRe-LII und TEM für Drücke von 1–30 bar und 15 mm HAB. Es wurden verschiedene Modelle zur Wärmeleitung verwendet (siehe Text)

Abbildung 76 zeigt den Vergleich der bestimmten Partikelgrößen durch TiRe-LII und Probenahme + TEM. Die beste Übereinstimmung zwischen TiRe-LII und TEM wird im Hochdruck unter Benutzung des Fuchs-Modells und Berücksichtigung der Aggregation erzielt. Die Berücksichtigung von Aggregation verbessert dabei die Übereinstimmung mit den TEM-Werten deutlich. Die Annahme einer polydispersen Partikelgrößen-Verteilung (log-normal, $\sigma_g = 1,2$) ergibt eine weitere (wenn auch deutlich kleinere) Verbesserung der Übereinstimmung und führt zu einer fast perfekten Übereinstimmung der Partikelgrößen bei erhöhtem Druck. Bis zu 10 bar liefert die Benutzung der frei-molekularen Wärmeleitung bessere Ergebnisse, was jedoch auch erwartet wurde mit Blick auf die verschiedenen Knudsen-Bereiche infolge der unterschiedlichen Gasdichte. Die Fehlerbalken repräsentieren für alle LII-Messergebnisse ausschließlich deren Standardabweichung. Der zusätzliche Fehler, bedingt durch die (sehr konservativ gewählte) Unsicherheit von $E(m)$, liegt bei 50 % der Partikelgröße. Dieser zu-

sätzliche Fehler ist nicht in der Abbildung enthalten, um die Sichtbarkeit der Ergebnisse zu verbessern.

Dieser Vergleich zeigt deutlich die hohe Qualität von Partikelgrößenbestimmungen durch das Verfahren der laserinduzierten Inkandeszenz. Bei Auswahl der geeigneten Randbedingungen in Bezug auf Aggregation und Wärmeleitungsmodell können reproduzierbar hohe Anforderungen an die Bestimmung von Partikelgrößen erfüllt werden – auch im Hochdruckbereich.

Zwar sind bei einer ungeeigneten Auswahl des Wärmeleitungsmodells und ggf. mangelnder Information in Bezug auf die Aggregation moderate Fehler möglich. Jedoch bedeutet diese Gefahr nicht, dass es besser ist, keine Information über die Größenverteilung zu besitzen. Letzteres wird aktuell noch immer bei der Bestimmung von Rußemissionen bevorzugt (siehe Kap. 3.1.2). Diese Arbeit zeigt jedoch deutlich auf, dass eine bessere Charakterisierung von Partikelemissionen möglich ist und das Verfahren der laserinduzierten Inkandeszenz genau diese Verbesserung zu leisten im Stande ist – auch und insbesondere in Anwendungen bei erhöhtem Druck.

7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Methode der laserinduzierten Inkandeszenz als Rußdiagnostik systematisch im Hochdruckbereich bis 30 bar zu untersuchen. Dies erfolgte an der vorge-mischten, laminaren, rußenden Flamme eines Hochdruckbrenners, der im Rahmen dieser Arbeit für diesen Druckbereich umfangreich umkonstruiert und verbessert wurde. Die unter-suchte Methode der zeitaufgelösten laserinduzierte Inkandeszenz (TiRe-LII) kann zwei Messgrößen detektieren: den Rußvolumenbruch und die Primärpartikelgröße. Ein systemati-scher Vergleich mit unabhängigen Messmethoden sollte dabei im Wesentlichen zwei Fragen beantworten:

- 1.) *Ist der von Melton postulierte lineare Zusammenhang zwischen dem Rußvolumen-bruch und der maximalen LII-Intensität auch im Hochdruck gültig?*
- 2.) *Wie stark abhängig sind die durch TiRe-LII bestimmten Partikelgrößen vom ange-nommen Wärmeleitungsmodell, der Aggregation und der Partikelgrößenverteilung?*

Zum Vergleich des Rußvolumenbruchs wurde das Extinktionsverfahren verwendet. Die Par-tikelgröße wurde verifiziert, indem Rußpartikel durch thermophoretische Probenahme ent-nommen und mit TEM untersucht wurden. Hierfür wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Sys-tem zur Probenahme entwickelt und eingesetzt, das Proben aus Druckbehältern mit einem Systemdruck von über 10 bar entnehmen kann. Ergebnis der Entwicklung war schließlich ein System zur thermophoretischen Probenahme, das bis zu Betriebsdrücken von 90 bar Ruß-proben für TEM-Analysen extrahieren kann [11] und hiermit eine wesentliche Verbesserung in diesem Bereich der experimentellen Forschung darstellt.

Um die TiRe-LII-Messgrößen mit denen aus Extinktion und Probenahme + TEM zu verglei-chen, musste zunächst nachgewiesen werden, dass die genannten Verfahren vergleichbar sind im Hinblick darauf, was sie detektieren und wie sie das System stören. Es wurden ent-sprechend die folgenden Fragen beantwortet:

- 3.) *Wie stark stört das System zur thermophoretischen Probenahme die Flamme und entnimmt somit möglicherweise Rußproben aus einer nicht mit der ungestörten Flamme vergleichbaren Umgebung?*
- 4.) *LII detektiert nur reifen, hochoberflächigen Ruß. Trifft dies auch auf Extinktion bei dem verwendeten Extinktionslaser mit 785 nm zu bzw. was muss ggf. beachtet werden, um dies zu gewährleisten?*

Das System zur thermophoretischen Probenahme wurde umfangreich charakterisiert. Zu diesem Zweck wurde mit einem Dauerstrichlaser das Einfahrverhalten bei verschiedenen Standzeiten (Verweilzeit bei Stillstand im Brenner) vermessen – mit dem Ergebnis, dass der Ein- und Ausfahrvorgang des Probenhalters sehr schnell im Vergleich zu den verwendeten

Standzeiten erfolgt und somit nicht in relevantem Umfang Partikel aus anderen Bereichen der Flamme extrahiert werden. Mit einer Hochgeschwindigkeitskamera wurde zusätzlich das Einfahrverhalten daraufhin untersucht, wie stark die rußende Flamme gestört wird. Dabei sah man zum einen, dass bis kurz bevor der Grid-Halter in den LII-Messbereich eintaucht, keine Störung der Strömung zu erkennen ist. Zum anderen sah man zum Zeitpunkt, an dem der Probenhalter an der Messposition stillsteht, dass die Strömung der Rußzone nur minimal gestört wird.

Die Frage, ob Thermophorese eine Selektivität bezüglich der Partikelgröße besitzt, konnte mit Nein beantwortet werden. Zwar ist die thermophoretische Geschwindigkeit im Übergangs-Bereich von der Knudsen-Zahl abhängig, jedoch ist diese nur abhängig von der mittleren freien Weglänge des Gases und der Partikelgröße. Für jeden beliebigen Messpunkt ist jedoch ausschließlich die Partikelgröße verschieden (im Rahmen der vorhandenen Größenverteilung). Wäre die durch Thermophorese (in Kombination mit TEM) gemessene Partikelgrößenverteilung jedoch als Messverfahren selbst von der Partikelgröße abhängig, wäre im Ergebnis (Histogramme) ein Drift als Abweichung von der Log-normal-Verteilung zu erkennen. Dies wurde jedoch in den Ergebnissen nicht beobachtet.

Antwort 3:

Folglich wurde gezeigt, dass das Thermophorese-Verfahren in seiner angewendeten, optimierten Form die Flamme nur minimal stört und Messgrößen für die Partikelgröße liefert, die sehr gut als Vergleichswert für TiRe-LII geeignet sind.

Zur Untersuchung der Vergleichbarkeit von LII und Extinktion wurde laserinduzierte Inkandescenz (LII) mit hoher räumlicher Auflösung verwendet, um an der atmosphärischen, ringförmigen laminaren, nicht-vorgemischten Ethylen-Luft-Flamme eines Gülder-Brenners (Standard-Gülder-Bedingungen) die Regionen mit starken Gradienten in der Rußkonzentration zu untersuchen. LII wurde dabei mit Extinktionsmessungen kombiniert, um den Bereich der Rußvorläufer-Bildung in dieser nicht-vorgemischten Flamme zu untersuchen. Mit dem Vergleich des Partikelvolumenbruchs aus beiden Verfahren wurden die Zonen von Ruß- und Rußvorläufer-Bildung, -Wachstum und -Abbau räumlich unterschieden. Dies wurde durch den Vergleich der Absorption aus den Extinktionsmessungen, die sowohl Ruß als auch Rußvorläufer (wie beispielsweise Gasphasen-PAHs oder kondensierte PAHs) repräsentiert, mit der Absorption, die ausschließlich reifem, hochoberflächigem Ruß zuzuschreiben ist und via LII bestimmt wird, erreicht.

Dabei wurde gezeigt, dass LII mit hoher räumlicher Auflösung notwendig ist, um die Gradienten in der Rußkonzentration in der hier untersuchten nicht-vorgemischten Flamme eines Gülder-Brenners adäquat aufzulösen. Der durch Extinktion bestimmte „scheinbare“ Partikelvolumenbruch f_v^+ ist dabei größer oder gleich dem durch LII bestimmten Rußvolumenbruch f_v . Durch die Kombination von LII und Extinktion konnte die Absorption durch Rußvorläufer von der Absorption durch Ruß separiert werden. Ferner konnte die Variation in der Rußvorläufer-Absorption bei den verschiedenen Wellenlängen auf Unterschiede in der Vorläuferzusammensetzung an verschiedenen räumlichen Positionen zurückgeführt werden. Dabei war selbst mit der größten verwendeten Extinktionswellenlänge von 825 nm eine Absorption

durch Rußvorläufer nachweisbar. Letzter Punkt steht im Widerspruch zur jüngsten Arbeit der Literatur, die sich mit der wellenlängenabhängigen Absorption von Rußvorläufern beschäftigt [50] und zu dem Ergebnis kommt, dass 680 nm die (scheinbar) größte Wellenlänge ist, für die ein Fluoreszenz-Spektrum gemessen werden konnte. Somit stellen die in dieser Arbeit gewonnen Informationen eine deutliche Erweiterung des bisherigen Kenntnisstandes in Bezug auf die durch Extinktion gemessenen Volumenbrüche dar. Die in dieser Arbeit präsentierte Technik der Diagnostik von Rußvorläufern ist zudem neu in Bezug darauf, dass Rußvorläufer über ihre Absorption interpretiert werden, und nicht über ihre Fluoreszenz. Dieser Ansatz, LII und Extinktion zu kombinieren, sollte das Verständnis über Entstehungs-, Wachstums- und Abbauprozesse von Rußvorläufern und Ruß um einen wertvollen Beitrag ergänzen und wurde inzwischen als Validierung für Rußbildungssimulation angewendet [144].

Antwort 4:

Um jedoch die zu Anfang gestellte Frage zu beantworten, so zeigten diese Ergebnisse, dass die Benutzung des am Hochdruckbrenner verwendeten Extinktionslasers (785 nm) nicht ausreichend ist, um Absorption durch Rußvorläufer zu vermeiden und so eine geeignete Vergleichsgröße für die LII-Rußvolumenbrüche zu erhalten. Als Folge daraus, wurden die vergleichenden Messungen am Hochdruckbrenner bei Höhen über dem Brenner durchgeführt, bei der keine Rußvorläufer mehr vorliegen und somit die Messgrößen von Extinktion und LII vergleichbar sind.

Mit diesem Wissen um die Vergleichbarkeit der verschiedenen Verfahren, wurden schließlich die Messgrößen des TiRe-LII, Rußvolumenbruch und Primärpartikelgröße, am Hochdruckbrenner im Bereich von 1–30 bar untersucht und mit den Vergleichsgrößen aus Extinktion und thermophoretischer Probenahme und nachfolgender TEM-Messung verifiziert.

Für den Vergleich der Rußvolumenbrüche wurden diese bei 1,5 bar normiert und der so erhaltene Faktor zwischen LII-Signalintensität und Rußvolumenbruch als konstant über den gesamten Druckverlauf angenommen. Dies entspricht der von Melton postulierten Annahme des linearen Verhältnisses von LII-Signalintensität und Rußvolumenbruch. Eine Abweichung davon würde folglich in einer Diskrepanz zwischen den Messwerten aus LII und Extinktion deutlich. Diese Vergleiche bezüglich des Rußvolumenbruchs zeigten dabei, dass der durch LII bestimmte Rußvolumenbruch bis ca. 5 bar ansteigt, danach jedoch stagniert und ab 16 bar schließlich abfällt und bei 30 bar fast null erreicht, wobei mit Extinktion ein stetiger Anstieg des Rußvolumenbruchs mit steigendem Druck beobachtet wurde. Diese mit höher werdendem Druck wachsende Diskrepanz in den Ergebnissen beider Messverfahren konnte jedoch auf die Reabsorption des induzierten Inkandeszenz-Signals auf dem Weg zum Detektor zurückgeführt werden. Es wurden Verfahren gezeigt, die durch LII bestimmten Rußvolumenbrüche bezüglich der Reabsorption zu korrigieren. Hierzu muss entweder der Rußvolumenbruch oder ein genereller Trend des Rußvolumenbruchs in der Messreihe bekannt sein (steigt er an oder nimmt er ab). Mit letzterer Information kann das LII-Signal mit sich selbst korrigiert werden. Die mit Reabsorption korrigierten LII-Rußvolumenbrüche stimmen über den gesamten Druckbereich gut bis annehmbar überein. In Anbetracht der Tatsache, dass bei hohen Drücken LII-Rußvolumenbrüche nahe null mit sehr großen Faktoren bezüglich

Absorption korrigiert werden und die Ergebnisse schließlich innerhalb der Extinktionsfehlergrenzen liegen, ist dies ein sehr gutes Resultat.

Antwort 1:

In Bezug auf diese Übereinstimmung wurde gezeigt, dass der von Melton postulierte lineare Zusammenhang zwischen der maximalen LII-Signalintensität und dem Rußvolumenbruch auch im Hochdruck gültig ist, hierfür jedoch Reabsorptions-Korrekturen mit entsprechendem Wissen über einen generellen Trend des Rußvolumenbruchs in der Messreihe notwendig sind. Es wurde jedoch auch gezeigt, dass der beobachtete Effekt der Signal-Reabsorption nur relevant wird, wenn zugleich hohe Rußkonzentrationen und große Dicken der Rußzone (Weg zum Detektor) vorhanden sind.

Die Kombination aus beidem tritt jedoch nur bei vorgemischten rußenden Flammen auf – und vorgemischte Flammen, die rußend betrieben werden, stellen in der technischen Anwendung die absolute Ausnahme dar. Ruß entsteht in der Regel als unerwünschtes Produkt und damit in lokal fetten Bereichen nichtvorgemischter Flammen, wie z.B. direkteinspritzender Verbrennungsmotoren. Diese lokal auftretenden Rußzonen sind jedoch sehr dünn, und damit, wie in dieser Arbeit gezeigt, nicht relevant von Reabsorptions-Prozessen betroffen. Ebenso sind Messungen im Abgas (niedrige Konzentration) nicht betroffen. Damit wurde gezeigt, dass das TiRe-LII in technischen Verbrennungsprozessen verwendet werden kann, um Rußvolumenbrüche auch bei hohem Druck zu messen. Für das gleichzeitige Vorhandensein von hohen Rußkonzentrationen und dicken Rußzonen, ist eine Korrektur bezüglich der Reabsorption nötig und diese Arbeit zeigt detailliert, wie diese vorgenommen werden kann.

Partikelgrößenverteilungen wurden mit TiRe-LII im Druckbereich von 1–30 bar unter Annahme verschiedener Randbedingungen bezüglich der Wärmeleitungsmodelle, der Aggregation und der Partikelgrößenverteilung bestimmt. Für die Wärmeleitung wurden die Modelle „Freimolekular“, „Fuchs“ und „McCoy & Cha“ verglichen, wobei letzteres ausschließlich für Primärpartikel angewendet werden kann und die ersten beiden zusätzlich unter der Berücksichtigung von Aggregation ausgewertet wurden. Für das Fuchs-Modell mit Aggregaten wurde schließlich neben der Annahme einer monodispersen Partikelgröße auch eine polydisperse Partikelgrößenverteilung untersucht. Bezüglich der Aggregation wurden 100 Primärpartikel pro Aggregat angenommen (Ergebnis der TEM-Auswertung). Der Vergleich mit den Ergebnissen der thermophoretischen Probenahme (und deren Auswertung mittels TEM) zeigt dabei eine deutliche Verbesserung der Übereinstimmung unter Berücksichtigung der Aggregation und eine weitere, wenn auch kleinere Verbesserung im Hochdruck-Bereich durch Berücksichtigung einer polydispersen Partikelgrößenverteilung.

Antwort 2:

Dies führt zu einer fast perfekten Übereinstimmung zwischen LII und TEM für die Drücke 16–20 bar unter Annahme des Fuchs-Modells (inkl. Aggregation und polydisperser Verteilung) und einer sehr guten Übereinstimmung für die Drücke 1–10 bar unter Annahme des freimolekularen Modells.

Damit bestätigt diese Arbeit für den Druckbereich von 1–30 bar die Linearität von Rußvolumenbruch und LII-Signalintensität und liefert für die durch LII bestimmten Partikelgrößen eine

detaillierte Studie in Bezug auf deren Abhängigkeit von angenommenem Wärmeleitungsmodell, Aggregation und Dispersität. Diese Ergebnisse wurden durch Vergleiche mit Extinktion und Probenahme erzielt und um diese Vergleichbarkeit zu gewährleisten wurde sowohl ein neuartiges Probenahme-System entwickelt, das weit über die bisherigen technischen Lösungen hinausgeht und zudem das Verständnis über die Vergleichbarkeit von Rußvolumenbrüchen aus Extinktion und LII tiefgreifend verbessert und erweitert.

8 Literaturverzeichnis

1. L. A. Melton, "Soot diagnostics based on laser heating," *Appl. Opt.* **23**, 2201-2208 (1984).
2. *Standard*, EU, "DIN EN 481 – Arbeitsplatzatmosphäre; Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel," (Beuth Verlag, Berlin, 1993).
3. *Government Document*, "2008/50/EG – Luftqualität und saubere Luft für Europa," (European Union, 2008),
4. *Government Document*, "459/2012/EU – Änderung der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 ... und der Verordnung (EG) Nr. 692/2008 ... hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 6)," (European Union, 2012),
5. *Government Document*, "National Ambient Air Quality Standards (NAAQS)," (USA, 2012),
6. *Government Document*, "Particulate Matter (PM) Standards - Table of Historical PM NAAQS," (USA, 2013),
7. C. Schulz, B. F. Kock, M. Hofmann, H. Michelsen, S. Will, B. Bougie, R. Suntz, and G. Smallwood, "Laser-induced incandescence: recent trends and current questions," *Appl. Phys. B* **83**, 333–354 (2006).
8. M. Hofmann, "Laser-induced incandescence for soot diagnostics at high pressure," (PhD Thesis, University of Duisburg-Essen, 2006).
9. M. Hofmann, B. F. Kock, T. Dreier, H. Jander, and C. Schulz, "Laser-induced incandescence for soot-particle sizing at elevated pressure," *Appl. Phys. B* **90**, 629-639 (2008).
10. *Web Page*, "International Sooting Flame (ISF) Workshop," (The University of Adelaide, 2014), <http://www.adelaide.edu.au/cet/isfworkshop/data-sets/>.
11. M. Leschowski, T. Dreier, and C. Schulz, "An automated thermophoretic soot sampling device for laboratory-scale high-pressure flames," *Rev. Sci. Instr.* **85**, 045103 (2014).
12. D. Snelling, G. Smallwood, I. Campbell, J. Medlock, and Ö. Gülder, "Development and Application of Laser-Induced Incandescence (LII) as a Diagnostic for Soot Particulate Measurements," in *AGARD 90th Symposium of the Propulsion and Energetics Panel on Advanced Non-Intrusive Instrumentation for Propulsion Engines*, (Brussels, Belgium, 1997).

13. S. Will, S. Schraml, and A. Leipertz, "Two-dimensional soot-particle sizing by time-resolved laser-induced incandescence," *Opt. Lett.* **20**, 2342-2344 (1995).
14. A. V. Filippov, and P. Roth, "Laser -induced incandescence method for ultrafine particle sizing," *J. Aerosol Sci.* **27**, S699-S700 (1996).
15. A. C. Eckbreth, "Effects of laser-modulated particulate incandescence on Raman scattering diagnostics," *J. Appl. Phys.* **48**, 4473-4479 (1977).
16. C. J. Dasch, "One-dimensional tomography: a comparison of Abel, onion-peeling, and filtered backprojection methods," *Appl. Opt.* **31**, 1146-1152 (1992).
17. H. A. Michelsen, F. Liu, B. F. Kock, H. Bladh, A. Boiarciuc, M. Charwath, T. Dreier, R. Hedef, M. Hofmann, J. Reimann, S. Will, P. E. Bengtsson, H. Bockhorn, F. Foucher, K. P. Geigle, C. Mounaïm-Rousselle, C. Schulz, R. Stirn, B. Tribalet, and R. Suntz, "Modeling laser-induced incandescence of soot: a summary and comparison of LII models," *Appl. Phys. B* **87**, 503-521 (2007).
18. H. A. Michelsen, "Understanding and predicting the temporal response of laser-induced incandescence from carbonaceous particles," *J. Chem. Phys.* **118**, 7012-7045 (2003).
19. F. Liu, K. J. Daun, D. R. Snelling, and G. J. Smallwood, "Heat conduction from a spherical nano-particle: status of modeling heat conduction in laser-induced incandescence," *Appl. Phys. B* **83**, 355-382 (2006).
20. H. A. Michelsen, C. Schulz, G. J. Smallwood, and S. Will, "Laser-induced incandescence: Particulate diagnostics for combustion, atmospheric, and industrial applications," *Progr. Energy Combust. Sci.* **51**, 2-48 (2015).
21. G. J. Smallwood, D. R. Snelling, F. Liu, and O. L. Gulder, "Clouds Over Soot Evaporation: Errors in Modeling Laser-Induced Incandescence of Soot," *J. Heat Transf.* **123**, 814-818 (2001).
22. D. R. Snelling, G. J. Smallwood, F. Liu, Ömer L. Gülder, and W. D. Bachalo, "A calibration-independent laser-induced incandescence technique for soot measurement by detecting absolute light intensity," *Appl. Opt.* **44**, 6773-6785 (2005).
23. S. Will, S. Schraml, and A. Leipertz, "Comprehensive two-dimensional soot diagnostics based on laser-induced incandescence (LII)," *Proc. Combust. Inst.* **26**, 2277-2284 (1996).
24. S. Will, S. Schraml, K. Bader, and A. Leipertz, "Performance Characteristics of Soot Primary Particle Size Measurements by Time-Resolved Laser-Induced Incandescence," *Appl. Opt.* **37**, 5647-5658 (1998).
25. R. L. Vander Wal, T. M. Ticich, and A. Brock Stephens, "Can soot primary particle size be determined using laser-induced incandescence?," *Combust. Flame* **116**, 291-296 (1999).
26. B. F. Kock, T. Eckhardt, and P. Roth, "In-cylinder sizing of diesel particles by time-resolved laser-induced incandescence (TR-LII)," *Proc. Combust. Inst.* **29**, 2775-2782 (2002).

-
27. F. Liu, D. Snelling, K. Thomson, and G. Smallwood, "Sensitivity and relative error analyses of soot temperature and volume fraction determined by two-color LII," *Appl. Phys. B* **96**, 623-636 (2009).
 28. J. E. Dec, and C. Espey, "Ignition and Early Soot Formation in a DI Diesel Engine Using Multiple 2-D Imaging Diagnostics," SAE Technical Paper 950456 (1995).
 29. D. Choi, I. Makoto, Y. Shima, J. Senda, and H. Fujimoto, "The Effect of Fuel-Vapor Concentration on the Process of Initial Combustion and Soot Formation in a DI Diesel Engine Using LII and LIEF," SAE Technical Paper 2001-01-1255 (2001).
 30. B. F. Kock, B. Tribalet, C. Schulz, and P. Roth, "Two-color time-resolved LII applied to soot particle sizing in the cylinder of a Diesel engine," *Combust. Flame* **147**, 79-92 (2006).
 31. K. P. Geigle, Y. Schneider-Kühnle, M. S. Tsurikov, R. Hadeif, R. Lückerrath, V. Krüger, W. Stricker, and M. Aigner, "Investigation of laminar pressurized flames for soot model validation using SV-CARS and LII," *Proc. Combust. Inst.* **30**, 1645-1653 (2005).
 32. L. L. McCrain, and W. L. Roberts, "Measurements of the soot volume field in laminar diffusion flames at elevated pressures," *Combust. Flame* **140**, 60-69 (2005).
 33. K. A. Thomson, D. R. Snelling, G. J. Smallwood, and F. Liu, "Laser induced incandescence measurements of soot volume fraction and effective particle size in a laminar co-annular non-premixed methane/air flame at pressures between 0.5–4.0 MPa," *Appl. Phys. B* **83**, 469-475 (2006).
 34. M. Hofmann, W. G. Bessler, C. Schulz, and H. Jander, "Laser-induced incandescence for soot diagnostics at high pressures," *Appl. Opt.* **42**, 2052-2062 (2003).
 35. D. R. Snelling, F. Liu, G. J. Smallwood, and Ö. L. Gülder, "Determination of the soot absorption function and thermal accommodation coefficient using low-fluence LII in a laminar coflow ethylene diffusion flame," *Combust. Flame* **136**, 180-190 (2004).
 36. M. Charwath, R. Suntz, and H. Bockhorn, "Influence of the temporal response of the detection system on time-resolved laser-induced incandescence signal evolutions," *Appl. Phys. B* **83**, 435-442 (2006).
 37. K. A. Thomson, M. R. Johnson, D. R. Snelling, and G. J. Smallwood, "Diffuse-light two-dimensional line-of-sight attenuation for soot concentration measurements," *Appl. Opt.* **47**, 694-703 (2008).
 38. P. S. Greenberg, and J. C. Ku, "Soot volume fraction imaging," *Appl. Opt.* **36**, 5514-5522 (1997).
 39. D. R. Snelling, K. A. Thomson, G. J. Smallwood, and Ö. L. Gülder, "Two-Dimensional Imaging of Soot Volume Fraction in Laminar Diffusion Flames," *Appl. Opt.* **38**, 2478-2485 (1999).
 40. C. P. Arana, M. Pontoni, S. Sen, and I. K. Puri, "Field measurements of soot volume fractions in laminar partially premixed coflow ethylene/air flames," *Combust. Flame* **138**, 362-372 (2004).

41. K. J. Daun, K. A. Thomson, F. Liu, and G. J. Smallwood, "Deconvolution of axisymmetric flame properties using Tikhonov regularization," *Appl. Opt.* **45**, 4638-4646 (2006).
42. W. Stahlberg, "Aggregatbildung der Rußteilchen in Kohlenwasserstoff/Luftflammen in einem Druckbereich von ein bis fünf bar," (PhD Thesis, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, 2004).
43. T. Heidermann, H. Jander, and H. Gg. Wagner, "Soot particles in premixed C₂H₄-air-flames at high pressures (p=30-70 bar)," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 3497-3502 (1999).
44. U. O. Köylü, and G. M. Faeth, "Spectral Extinction Coefficients of Soot Aggregates From Turbulent Diffusion Flames," *J. Heat Transf.* **118**, 415-421 (1996).
45. R. L. Vander Wal, and K. J. Weiland, "Laser-induced incandescence: Development and characterization towards a measurement of soot-volume fraction," *Appl. Phys. B* **59**, 445-452 (1994).
46. B. Quay, T. W. Lee, T. Ni, and R. J. Santoro, "Spatially resolved measurements of soot volume fraction using laser-induced incandescence," *Combust. Flame* **97**, 384-392 (1994).
47. Ü. Köylü, Y. Xing, and D. E. Rosner, "Fractal Morphology Analysis of Combustion-Generated Aggregates Using Angular Light Scattering and Electron Microscope Images," *Langmuir* **11**, 4848-4854 (1995).
48. S. S. Krishnan, G. M. Faeth, and K. C. Lin, "Optical Properties in the Visible of Overfire Soot in Large Buoyant Turbulent Diffusion Flames," *J. Heat Transfer* **122**, 517-524 (2000).
49. W. C. Hinds, *Aerosol Technology: Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles* (Wiley, New York, 1999).
50. S. Bejaoui, X. Mercier, P. Desgroux, and E. Therssen, "Laser induced fluorescence spectroscopy of aromatic species produced in atmospheric sooting flames using UV and visible excitation wavelengths," *Combust. Flame* **161**, 2479-2491 (2014).
51. *Web Page*, ICBA, "International Carbon Black Association (ICBA) – What is Carbon Black," (2014), <http://carbon-black.org/index.php/what-is-carbon-black>.
52. J. Ferin, G. Oberdörster, D. P. Penney, S. C. Soderholm, R. Gelein, and H. C. Piper, "Increased pulmonary toxicity of ultrafine particles? I. Particle clearance, translocation, morphology," *J. Aerosol Sci.* **21**, 381-384 (1990).
53. G. Oberdörster, J. Ferin, G. Finkelstein, P. Wade, and N. Corson, "Increased pulmonary toxicity of ultrafine particles? II. Lung lavage studies," *J. Aerosol Sci.* **21**, 384-387 (1990).
54. *Web Page*, ICBA, "International Carbon Black Association (ICBA) – Overview of Uses," (2014), <http://carbon-black.org/index.php/carbon-black-uses>.
55. *Web Page*, ICBA, "Carbon Black User's Guide," (2004), <http://carbon-black.org/files/carbonblackuserguide.pdf>.
56. M. Leschowski, K. A. Thomson, D. R. Snelling, C. Schulz, and G. J. Smallwood, "Combination of LII and extinction measurements for determination of soot volume

-
- fraction and estimation of soot maturity in non-premixed laminar flames," *Appl. Phys. B* **119**, 685-696 (2015).
57. L. Petarca, and F. Marconi, "Fluorescence spectra and polycyclic aromatic species in a N-heptane diffusion flame," *Combust. Flame* **78**, 308-325 (1989).
 58. K. C. Smyth, C. R. Shaddix, and D. A. Everest, "Aspects of soot dynamics as revealed by measurements of broadband fluorescence and flame luminosity in flickering diffusion flames," *Combust. Flame* **111**, 185-207 (1997).
 59. S. Böckle, J. Kazenwadel, T. Kunzelmann, D. I. Shin, and C. Schulz, "Single-shot laser-induced fluorescence imaging of formaldehyde with XeF excimer excitation," *Appl. Phys. B* **70**, 733-735 (2000).
 60. H. Böhm, and F. Lacas, "On extinction limits and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in strained counterflow diffusion flames from 1 to 6 bar," *Proc. Combust. Inst.* **28**, 2627-2634 (2000).
 61. C. S. McEnally, and L. D. Pfefferle, "Experimental study of nonfuel hydrocarbons and soot in coflowing partially premixed ethylene/air flames," *Combust. Flame* **121**, 575-592 (2000).
 62. A. Ciajolo, A. Tregrossi, R. Barbella, R. Ragucci, B. Apicella, and M. de Joannon, "The relation between ultraviolet-excited fluorescence spectroscopy and aromatic species formed in rich laminar ethylene flames," *Combust. Flame* **125**, 1225-1229 (2001).
 63. C. R. Shaddix, T. C. Williams, L. G. Blevins, and R. W. Schefer, "Flame structure of steady and pulsed sooting inverse jet diffusion flames," *Proc. Combust. Inst.* **30**, 1501-1508 (2005).
 64. Y. Kobayashi, T. Furuhashi, K. Amagai, and M. Arai, "Soot precursor measurements in benzene and hexane diffusion flames," *Combust. Flame* **154**, 346-355 (2008).
 65. S. S. Yoon, D. H. Anh, and S. H. Chung, "Synergistic effect of mixing dimethyl ether with methane, ethane, propane, and ethylene fuels on polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation," *Combust. Flame* **154**, 368-377 (2008).
 66. C. Schoemaeker Moreau, E. Therssen, X. Mercier, J. F. Pauwels, and P. Desgroux, "Two-color laser-induced incandescence and cavity ring-down spectroscopy for sensitive and quantitative imaging of soot and PAHs in flames," *Appl. Phys. B* **78**, 485-492 (2004).
 67. D. S. Coe, B. S. Haynes, and J. I. Steinfeld, "Identification of a source of argon-ion-laser excited fluorescence in sooting flames," *Combust. Flame* **43**, 211-214 (1981).
 68. R. L. Vander Wal, K. A. Jensen, and M. Y. Choi, "Simultaneous laser-induced emission of soot and polycyclic aromatic hydrocarbons within a gas-jet diffusion flame," *Combust. Flame* **109**, 399-414 (1997).
 69. F. Ossler, T. Metz, and M. Aldén, "Picosecond laser-induced fluorescence from gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons at elevated temperatures. I. Cell measurements," *Appl. Phys. B* **72**, 465-478 (2001).
 70. P. Desgroux, X. Mercier, and K. A. Thomson, "Study of the formation of soot and its precursors in flames using optical diagnostics," *Proc. Combust. Inst.* **34**, 1713-1738 (2013).
-

71. F. Qi, "Combustion chemistry probed by synchrotron VUV photoionization mass spectrometry," *Proc. Combust. Inst.* **34**, 33-63 (2013).
72. X. Mercier, M. Wartel, J. F. Pauwels, and P. Desgroux, "Implementation of a new spectroscopic method to quantify aromatic species involved in the formation of soot particles in flames," *Appl. Phys. B* **91**, 387-395 (2008).
73. M. Wartel, J. F. Pauwels, P. Desgroux, and X. Mercier, "Quantitative measurement of naphthalene in low-pressure flames by jet-cooled laser-induced fluorescence," *Appl. Phys. B* **100**, 933-943 (2010).
74. M. Wartel, J. F. Pauwels, P. Desgroux, and X. Mercier, "Pyrene Measurements in Sooting Low Pressure Methane Flames by Jet-Cooled Laser-Induced Fluorescence," *J. Phys. Chem. A* **115**, 14153-14162 (2011).
75. H. Wang, B. Zhao, B. Wyslouzil, and K. Streletzky, "Small-angle neutron scattering of soot formed in laminar premixed ethylene flames," *Proc. Combust. Inst.* **29**, 2749-2757 (2002).
76. B. Öktem, M. P. Tolocka, B. Zhao, H. Wang, and M. V. Johnston, "Chemical species associated with the early stage of soot growth in a laminar premixed ethylene–oxygen–argon flame," *Combust. Flame* **142**, 364-373 (2005).
77. H. Wang, "Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames," *Proc. Combust. Inst.* **33**, 41-67 (2011).
78. H. Bockhorn, *Soot formation in combustion: mechanisms and models* (Springer-Verlag, 1994).
79. *Standard*, WHO, "Air quality guidelines," (2005).
80. *Government Document*, "Umweltbundesamt, Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen 1990–2013," Umweltbundesamt, ed. (2015), http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/dokumente/emission_sentwicklung_1990_-_2013_fuer_klassische_luftschadstoffe.xlsx.
81. G. J. Smallwood, "A Critique of Laser-Induced Incandescence for the Measurement of Soot," (PhD Thesis, Cranfield University, Cranfield (UK), 2009).
82. *Government Document*, "1999/96/EG – Maßnahmen gegen die Emission gasförmiger Schadstoffe und luftverunreinigender Partikel aus Selbstzündungsmotoren," (European Union, 1999),
83. M. Knudsen, and S. Weber, "Luftwiderstand gegen die langsame Bewegung kleiner Kugeln," *Annalen der Physik* **341**, 981-994 (1911).
84. E. D. T. Atkins, *Physikalische Chemie* (Wiley-VCH, Weinheim, 2001).
85. B. J. McCoy, and C. Y. Cha, "Transport phenomena in the rarefied gas transition regime," *Chem. Eng. Sci.* **29**, 381-388 (1974).
86. S. Chapman, and T. Cowling, *The mathematical theory of non-uniform gases* (Cambridge UP, Cambridge, 1970).

-
87. B. F. Kock, "Zeitaufgelöste Laserinduzierte Inkandescenz (TR-LII): Partikelgrößenmessung in einem Dieselmotor und einem Gasphasenreaktor," (PhD Thesis, University of Duisburg-Essen, Duisburg, 2005).
 88. P. Roth, and A. V. Filippov, "In situ ultrafine particle sizing by a combination of pulsed laser heatup and particle thermal emission," *J. Aerosol Sci.* **27**, 95-104 (1996).
 89. R. Puri, T. F. Richardson, R. J. Santoro, and R. A. Dobbins, "Aerosol dynamic processes of soot aggregates in a laminar ethene diffusion flame," *Combust. Flame* **92**, 320-333 (1993).
 90. S. Schraml, S. Dankers, K. Bader, S. Will, and A. Leipertz, "Soot temperature measurements and implications for time-resolved laser-induced incandescence (TIRE-LII)," *Combust. Flame* **120**, 439-450 (2000).
 91. F. Liu, and D. R. Snelling, "The unsteady-state energy conservation equation for a small spherical particle in LII modeling," *Appl. Phys. B* **89**, 115-121 (2007).
 92. M. Chase Jr, C. Davies, J. Downey Jr, D. Frurip, R. McDonald, and A. Syveraud, "JANAF thermodynamic tables," *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, 1 (1985).
 93. M. Hofmann, "A web-based interface for modeling laser-induced incandescence (LIISim)," in *Proceedings of the European Combustion Meeting*, (2007).
 94. M. W. Chase, and J. A. N. A. Force, "NIST-JANAF thermochemical tables," (1998).
 95. M. Kerker, *The scattering of light, and other electromagnetic radiation* (Academic Press, 1969).
 96. C. F. Bohren, and D. R. Huffman, "Absorption and scattering by a sphere," *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, 82-129 (1983).
 97. A. V. Filippov, and D. E. Rosner, "Energy transfer between an aerosol particle and gas at high temperature ratios in the Knudsen transition regime," *Int. J. Heat Mass Transf.* **43**, 127-138 (2000).
 98. D. Hofeldt, "Real-time soot concentration measurement technique for engine exhaust streams," SAE Technical Paper 930079 (1993).
 99. H. R. Leider, O. H. Krikorian, and D. A. Young, "Thermodynamic properties of carbon up to the critical point," *Carbon* **11**, 555-563 (1973).
 100. L. Bergmann, H. Niedrig, H. J. Eichler, and C. Schaefer, *Optik: Wellen- und Teilchenoptik* (de Gruyter, 2004).
 101. M. Leschowski, T. Dreier, and C. Schulz, "A Standard Burner for High Pressure Laminar Premixed Flames: Detailed Soot Diagnostics," *Z. Phys. Chem.* **229**, 781-805 (2015).
 102. H. Richter, S. Granata, W. H. Green, and J. B. Howard, "Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame," *Proc. Combust. Inst.* **30**, 1397-1405 (2005).
 103. F. Migliorini, K. Thomson, and G. Smallwood, "Investigation of optical properties of aging soot," *Appl. Phys. B* **104**, 273-283 (2011).

104. W. Karcher, R. J. Fordham, J. J. Dubois, P. G. J. M. Glaude, and J. A. M. Ligthart, *Spectral atlas of polycyclic aromatic compounds* (1985).
105. X. López-Yglesias, P. E. Schrader, and H. A. Michelsen, "Soot maturity and absorption cross sections," *J. Aerosol Sci.* **75**, 43-64 (2014).
106. M. Y. Choi, A. Hamins, G. W. Mulholland, and T. Kashiwagi, "Simultaneous optical measurement of soot volume fraction and temperature in premixed flames," *Combust. Flame* **99**, 174-186 (1994).
107. U. O. Köylü, and G. M. Faeth, "Optical Properties of Overfire Soot in Buoyant Turbulent Diffusion Flames at Long Residence Times," *J. Heat Transfer* **116**, 152-159 (1994).
108. S. S. Krishnan, K. C. Lin, and G. M. Faeth, "Extinction and Scattering Properties of Soot Emitted From Buoyant Turbulent Diffusion Flames," *J. Heat Transfer* **123**, 331-339 (2000).
109. M. Y. Choi, G. W. Mulholland, A. Hamins, and T. Kashiwagi, "Comparisons of the soot volume fraction using gravimetric and light extinction techniques," *Combust. Flame* **102**, 161-169 (1995).
110. W. H. Press, and W. T. Vetterling, *Numerical recipes. [Hauptbd. C++]. Numerical recipes in C++ : the art of scientific computing* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2002).
111. W. Krakow, "Electron microscopy of materials," in *Symposium on the Electron Microscopy of Materials*, (Boston, Mass., U.S.A., 1993).
112. I. M. Watt, *The principles and practice of electron microscopy* (Cambridge : Cambridge Univ. Pr., 1999).
113. D. B. Williams, *Transmission electron microscopy : a textbook for materials science* (Springer, New York, NY, 2009).
114. N. A. Fuchs, "Thermophoresis of aerosol particles at small knudsen numbers: Theory and experiment," *J. Aerosol Sci.* **13**, 327-330 (1982).
115. W. Li, and E. James Davis, "The effects of gas and particle properties on thermophoresis," *J. Aerosol Sci.* **26**, 1085-1099 (1995).
116. H. Kleinwechter, "Entwicklung einer Messmethode zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens submikroner Kohlenstoffpartikel in der Gassuspension," (PhD Thesis, University of Duisburg, Duisburg, 2001).
117. E. Cenker, "Imaging measurements of soot particle size and soot volume fraction with laser-induced incandescence at Diesel engine conditions," (PhD Thesis, University of Duisburg-Essen, Duisburg, Essen, Paris, 2014).
118. B. Tribalet, "Größenbestimmung von Ruß- und metalloxidischen Nanopartikeln mittels Laser-induzierter Inkandescenz und Partikelmassenspektrometrie in einem Niederdruckflammenreaktor," (PhD Thesis, University of Duisburg-Essen, Duisburg, 2016).
119. I. Verein Deutscher, *VDI-Taschenlexikon Immissionsschutz : [mit englischem Register]* (VDI-Verl., Düsseldorf, 1996).

-
120. J. O'Connor, B. Sexton, and R. S. Smart, *Surface analysis methods in materials science* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2003).
 121. S. De Iuliis, M. Barbini, S. Benecchi, F. Cignoli, and G. Zizak, "Determination of the Soot Volume Fraction in an Ethylene Diffusion Flame by Multiwavelength Analysis of Soot Radiation," *Combust. Flame* **115**, 253-261 (1998).
 122. H. Zhao, and N. Ladommatos, "Optical diagnostics for soot and temperature measurement in diesel engines," *Progr. Energy Combust. Sci.* **24**, 221-255 (1998).
 123. D. S. Bento, K. A. Thomson, and Ö. L. Gülder, "Soot formation and temperature field structure in laminar propane–air diffusion flames at elevated pressures," *Combust. Flame* **145**, 765-778 (2006).
 124. F. Migliorini, S. De Iuliis, F. Cignoli, and G. Zizak, "How “flat” is the rich premixed flame produced by your McKenna burner?," *Combust. Flame* **153**, 384-393 (2008).
 125. M. Leschowski, J. T. Sehr, T. Dreier, and C. Schulz, "Using Laser Beam Melting Technology to Design Burner Matrices for Homogeneously Sooting High-Pressure Flames for LII Diagnostics," in *Fourth International Workshop and Meeting on Laser-Induced Incandescence: Quantitative Interpretation, Modeling, Application*, (Varenna, Lecco, Italy, 2010).
 126. H. Tsuji, and I. Yamaoka, "The counterflow diffusion flame in the forward stagnation region of a porous cylinder," *Proc. Combust. Inst.* **11**, 979-984 (1967).
 127. O. Stenlaas, W. Stahlberg, H. Jander, and W. H. Gg., "Formation of Soot Aggregates in n-Pentane-, n-Heptane- and Iso-octane-Flames at normal Pressure," in *Proceedings of the International Combustion Symposium (Work-in-progress poster)*, (Edinburgh, 2000).
 128. *Web Page*, C. Schulz, and G. Smallwood, "liiscience.org," (2014), <http://liiscience.org/>.
 129. B. Axelsson, R. Collin, and P.-E. Bengtsson, "Laser-Induced Incandescence for Soot Particle Size Measurements in Premixed Flat Flames," *Appl. Opt.* **39**, 3683-3690 (2000).
 130. R. J. Santoro, H. G. Semerjian, and R. A. Dobbins, "Soot particle measurements in diffusion flames," *Combust. Flame* **51**, 203-218 (1983).
 131. K. A. Thomson, K. P. Geigle, M. Köhler, G. J. Smallwood, and D. R. Snelling, "Optical properties of pulsed laser heated soot," *Appl. Phys. B* **104**, 307-319 (2011).
 132. B. Tribalet, "Zeitaufgelöste Laserinduzierte- Inkandeszenz (TR-LII) zur Partikelgrößen- und Konzentrationsmessung in einem Dieselmotor," (Diploma Thesis, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2005).
 133. J. T. Hunt, J. A. Glaze, W. W. Simmons, and P. A. Renard, "Suppression of self-focusing through low-pass spatial filtering and relay imaging," *Applied Optics* **17**, 2053-2057 (1978).
 134. gwi, "gwi-Arbeitsblätter," Gas- und Wärme-Institut Essen e.V. (Vulkan Verlag, 2013).
 135. S. C. Taylor, "Burning velocity and the influence of flame stretch," (PhD Thesis, University of Leeds, Leeds, 1991).

136. J. T. Sehr, "Möglichkeiten und Grenzen bei der generativen Herstellung metallischer Bauteile durch das Strahlschmelzverfahren," (PhD Thesis, University of Duisburg-Essen, 2010).
137. A. Gebhardt, *Generative Fertigungsverfahren - Rapid Prototyping - Rapid Tooling - Rapid Manufacturing* (Carl Hanser Verlag, Munich, 2007).
138. M. F. Zäh, *Wirtschaftliche Fertigung mit Rapid-Technologien - Anwenderleitfaden zur Auswahl geeigneter Verfahren* (Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, 2006).
139. Standard, VDI, "VDI Guideline 3404 - Additive fabrication - Rapid technologies (rapid prototyping) - Fundamentals, terms and definitions, quality parameters, supply agreements," in *VDI Guideline 3404*, (Beuth Verlag, Berlin, 2009).
140. Hamamatsu, *Photomultiplier Tubes - Basics and Applications* (2007).
141. J. Zerbs, K. P. Geigle, O. Lammel, J. Hader, R. Stirn, R. Hade, and W. Meier, "The influence of wavelength in extinction measurements and beam steering in laser-induced incandescence measurements in sooting flames," *Appl. Phys. B* **96**, 683-694 (2009).
142. B. Block, W. Hentschel, and W. Ertmer, "Pyrometric Determination of Temperature in Rich Flames and Wavelength Dependence of Their Emissivity," *Combust. Flame* **114**, 359-369 (1998).
143. J. Yon, R. Lemaire, E. Therssen, P. Desgroux, A. Coppalle, and K. Ren, "Examination of wavelength dependent soot optical properties of diesel and diesel/rapeseed methyl ester mixture by extinction spectra analysis and LII measurements," *Appl. Phys. B* **104**, 253-271 (2011).
144. M. R. Kholghy, A. Veshkini, and M. J. Thomson, "The core-shell internal nanostructure of soot – A criterion to model soot maturity," *Carbon* **100**, 508-536 (2016).
145. J. H. Keenan, *Steam Tables, SI Version: Thermodynamic Properties of Water Including Vapor, Liquid, and Solid Phases* (Wiley, 1978).

9 Publikationen

Begutachtete Publikationen

- M. Leschowski, T. Dreier, and C. Schulz, "An automated thermophoretic soot sampling device for laboratory-scale high-pressure flames," *Rev. Sci. Instr.* **85**, 045103 (2014).
- M. Leschowski, K. A. Thomson, D. R. Snelling, C. Schulz, and G. J. Smallwood, "Combination of LII and extinction measurements for determination of soot volume fraction and estimation of soot maturity in non-premixed laminar flames," *Appl. Phys. B* **119**, 685-696 (2015).
- M. Leschowski, T. Dreier, and C. Schulz, "A Standard Burner for High Pressure Laminar Premixed Flames: Detailed Soot Diagnostics," *Z. Phys. Chem.* **229**, 781-805 (2015).

Konferenzbeiträge (Poster)

- A. Karthabil, M. Leschowski, C. Hecht, T. Dreier, C. Schulz, "Spatially and spectrally resolved chemiluminescence and temperature measurements in counterflow-diffusion flames," in *European Combustion Meeting (ECM)*, (Vienna, Austria, 2009)
- M. Leschowski, J. T. Sehart, T. Dreier, and C. Schulz, "Using Laser Beam Melting Technology to Design Burner Matrices for Homogeneously Sooting High-Pressure Flames for LII Diagnostics," in *Fourth International Workshop and Meeting on Laser-Induced Incandescence: Quantitative Interpretation, Modeling, Application*, (Varenna, Lecco, Italy, 2010).
- M. Leschowski, J. Sehart, T. Dreier, G. Witt, C. Schulz, "Using Laser Beam Melting technology to design burner matrices for homogeneously sooting premixed high-pressure flames for LII diagnostics," in *European Combustion Meeting (ECM)*, (Cardiff, Wales, 2011)
- M. Leschowski, T. Dreier, C. Schulz, "Soot particle measurements in premixed high pressure flames using TiRe-LII and Laser Extinction techniques," in *Gordon Research Conference on Laser Diagnostics in Combustion*, (Waterville Valley, USA, 2011)
- M. Leschowski, K. Thomson, D. Clavel, D. Snelling, C. Schulz, G. Smallwood, "Combination of High Spatial Resolution LII and LOSA measurements for determination of soot volume fraction and PAH concentration in laminar diffusion flames," in *Fifth International Workshop and Meeting on Laser-Induced Incandescence: Quantitative Interpretation, Modeling, Application*, (Pas de Calais, France, 2012)

- M. Leschowski, T. Dreier, C. Schulz, "Combination of various particle measurement techniques for validation of TiRe-LII in laminar high pressure flames," in *Fifth International Workshop and Meeting on Laser-Induced Incandescence: Quantitative Interpretation, Modeling, Application*, (Pas de Calais, France, 2012)
- M. Leschowski, T. Dreier, C. Schulz, "Combinative in-situ particle and temperature diagnostics in sooting laminar high-pressure flames," in *International Sooting Flames Workshop*, (Warsaw, Poland, 2012)
- E. Cenker, M. Leschowski, G. Bruneaux, T. Dreier, C. Schulz, "2D soot particle size distribution and volume fraction imaging at elevated pressure," in *Proceedings of the International Combustion Symposium (Work in progress poster)*, (Warsaw, Poland, 2012)
- M. Leschowski, E. Cenker, T. Dreier, G. Bruneaux, C. Schulz, "Combination of various particle measurement techniques for validation of TiRe-LII in laminar high pressure flames," in *Proceedings of the International Combustion Symposium (Work in progress poster)*, (Warsaw, Poland, 2012)
- M. Leschowski, T. Dreier, C. Schulz, "Soot particle measurements in premixed high pressure flames using TiRe-LII and Laser Extinction techniques," in *Gordon Research Conference on Laser Diagnostics in Combustion*, (Waterville Valley, USA, 2013)
- M. Leschowski, T. Dreier, C. Schulz, "Soot measurements in premixed high-pressure flames using light emission, TiRe-LII, laser extinction, and TEM-sampling," in *Sixth International Workshop and Meeting on Laser-Induced Incandescence: Quantitative Interpretation, Modeling, Application*, (Lund, Sweden, 2014)

10 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Variablen

Variable	Bezeichnung	Einheit
a	Beschleunigung	m s^{-2}
$a_{c,g}$	Koeffizient zur Bestimmung der molaren Wärmekapazität $c_{p,m}$ der Gasumgebung	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$a_{c,\text{Ruß}}$	Koeffizient zur Bestimmung der Wärmekapazität $c_{p,\text{Ruß}}$ des Rußes	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
A	Fläche	m^2
A_b	Empirisch ermittelter Koeffizient zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit k_g	$\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$
A_l	Empirisch ermittelter Koeffizient zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit k_g	$\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$
$A_{\text{Quer},p}$	Partikelquerschnitt	m^2
$A_{o,p}$	Partikeloberfläche	m^2
$b_{c,g}$	Koeffizient zur Bestimmung der molaren Wärmekapazität $c_{p,m}$ der Gasumgebung	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-2}$
$b_{c,\text{Ruß}}$	Koeffizient zur Bestimmung der Wärmekapazität $c_{p,\text{Ruß}}$ des Rußes	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-2}$
\bar{c}	Mittlere thermische Geschwindigkeit der Gasmoleküle	m s^{-1}
$c_{c,g}$	Koeffizient zur Bestimmung der molaren Wärmekapazität $c_{p,m}$ der Gasumgebung	J K mol^{-1}
$c_{c,\text{Ruß}}$	Koeffizient zur Bestimmung der Wärmekapazität $c_{p,\text{Ruß}}$ des Rußes	$\text{J kg}^{-1} \text{K}$
$c_{v,m}$	Isochore molare Wärmekapazität	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$c_{p,m}$	Isobare molare Wärmekapazität	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Variable	Bezeichnung	Einheit
$c_{p, \text{Ruß}}$	Isobare Wärmekapazität des Rußes	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
C_{Abs}	Absorptionsquerschnitt	m^2
CMD	Geometrischer Mittelwert (Count Median Diameter)	m
C/O	Verhältnis von Kohlenstoff-Atomen zu Sauerstoffatomen bei einer Verbrennung	–
d	Durchmesser	m
d_a	Außendurchmesser	m
d_i	Innendurchmesser	m
d_p	Partikeldurchmesser	m
d_{Aggr}	Aggregat-Durchmesser	m
d_L	Durchmesser des Laserstrahlquerschnitts	m
D_f	Fraktale Dimension	–
$E(m) / E(m_\lambda)$	Absorptionsfunktion des komplexen Brechungsindex m	–
f	Eucken-Faktor	–
f	Brennweite	m
f_v	Rußvolumenbruch	ppm
f_v^{pre}	(Scheinbarer) Volumenbruch der Rußvorläufer	ppm
f_v^+	(Scheinbarer) Gesamtvolumenbruch aus Ruß und Rußvorläufern	ppm
$f_{v(\text{LII})}$	Durch LII bestimmter Rußvolumenbruch	ppm
$F(t)$	Zeitliches Intensitätsprofil des Anregungslasers	W m^{-2}
G	Geometrie-abhängiger Wärmetransfer-Faktor	–
G_{EXP}	Verstärkung des Detektors bei AC-LII	–
h	Höhe	m
h	Enthalpie, spezifisch	J kg^{-1}
H	Enthalpie	J
$\Delta h_{m, \text{Subl}}$	Sublimationsenthalpie, molar	J mol^{-1}
Δh_{Subl}	Sublimationsenthalpie, spezifisch	J kg^{-1}

Variable	Bezeichnung	Einheit
i	Laufvariable	–
$I_{\lambda,0}$	Einfallende Strahlungsintensität (Extinktion)	a. u. (willkürliche Einheit)
I_{λ}	Transmittierte Strahlungsintensität (Extinktion)	a. u. (willkürliche Einheit)
$I_{\text{Ruß}}$	Transmittierte Strahlungsintensität der rußenden Flamme	a. u. (willkürliche Einheit)
$I_{\text{nicht-Ruß}}$	Transmittierte Strahlungsintensität der nicht-rußenden Flamme	a. u. (willkürliche Einheit)
I_{korr}	Einfallende Strahlungsintensität der rußenden bzw. nicht-rußenden Flamme	a. u. (willkürliche Einheit)
k	Imaginärteil des komplexen Brechungsindex	–
k_g	Wärmeleitfähigkeit des Gases	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
k_g^*	Mittlere thermische Wärmeleitfähigkeit des Gases	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
$K_a / K_{a,\lambda}$	Absorptionskoeffizient des Rußes	m^{-1}
$K_{a,\lambda}^{\text{pre}}$	Absorptionskoeffizient der Rußvorläufer	m^{-1}
$K_{a,\lambda}^+$	Absorptionskoeffizient für den kombinierten Einfluss von Ruß und Rußvorläufern	m^{-1}
$K_{a(\text{LII})}$	Absorptionskoeffizient, der sich aus dem durch LII bestimmten Rußvolumenbruch errechnet	m^{-1}
$K_e / K_{e,\lambda}$	Extinktionskoeffizient des Rußes	m^{-1}
$K_{e,\lambda}^{\text{pre}}$	Extinktionskoeffizient der Rußvorläufer	m^{-1}
$K_{a,\lambda}^+$	Extinktionskoeffizient für den kombinierten Einfluss von Ruß und Rußvorläufern	m^{-1}
Kn	Knudsen-Zahl	–
L	Länge (des Pfades s)	–
m	Komplexer Brechungsindex	–
m_p	Partikelmasse	kg
\dot{m}_{Subl}	Sublimierter Massenstrom	kg s^{-1}
M	Molare Masse	kg mol^{-1}
M_g	Molare Masse des Gases	kg mol^{-1}

Variable	Bezeichnung	Einheit
M_v	Molare Masse der verdampfenden Kohlenstoff-Spezies	kg mol^{-1}
n	Realteil des komplexen Brechungsindex	–
\dot{n}_{Br}	Molenstrom des Brennstoffs	mol s^{-1}
\dot{n}_{O_2}	Molenstrom des Sauerstoffs	mol s^{-1}
N_{Aggr}	Anzahl der Primärpartikel in einem Aggregat	–
$N_{V,p}$	Partikelanzahldichte	–
N_{FM}	Molekülstrom (Moleküle pro Fläche und Zeit) im freimolekularen Regime	$\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
N_{Cont}	Molekülstrom (Moleküle pro Fläche und Zeit) im Kontinuum-Regime	$\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
p	Druck	bar
p_g	Gasdruck	bar
p_v	Dampfdruck der verdampfenden Kohlenstoff-Spezies	bar
P	Leistung	W
P_L	Laser-Leistung	W
q	Spezifische Wärmeenergie	J kg^{-1}
q_{Int}	Spezifische innere Energie eines Partikels	J kg^{-1}
\dot{q}	Spezifischer Wärmestrom	W kg^{-1}
Q	Wärmeenergie	J
\dot{Q}	Wärmestrom	W
\dot{Q}_{Abs}	Pro Zeit absorbierten Anteil der Laserenergie	W
\dot{Q}_{Leit}	Durch Wärmeleitung (Leit) abgegebener Wärmestrom	W
$\dot{Q}_{\text{Leit-FM}}$	Durch Wärmeleitung im freimolekularen Regime (Leit-FM) abgegebener Wärmestrom	W
$\dot{Q}_{\text{Leit-Cont}}$	Durch Wärmeleitung im Kontinuum-Regime (Leit-Cont) abgegebener Wärmestrom	W
$\dot{Q}_{\text{Leit-Üb-McCoy}}$	Durch Wärmeleitung im Übergangs-Regime nach McCoy und Cha (Leit-Üb-McCoy) abgegebener Wärmestrom	W

Variable	Bezeichnung	Einheit
$\dot{Q}_{\text{Leit-Üb-Fuchs}}$	Durch Wärmeleitung im Übergangs-Regime nach Fuchs (Leit-Üb-Fuchs) abgegebener Wärmestrom	W
$\dot{Q}_{\text{Leit-Üb-Fuchs-Innen}}$	Durch Wärmeleitung im Übergangs-Regime nach Fuchs (Leit-Üb-Fuchs) im Inneren des Langmuir-Bereichs abgegebener Wärmestrom	W
$\dot{Q}_{\text{Leit-Üb-Fuchs-Außen}}$	Durch Wärmeleitung im Übergangs-Regime nach Fuchs (Leit-Üb-Fuchs) außerhalb des Langmuir-Bereichs abgegebener Wärmestrom	W
\dot{Q}_{Str}	Durch Wärmestrahlung (Str) abgegebener Wärmestrom	W
r	Radius	m
r_p	Partikelradius	m
R	Reflektion-Anteil (eines Strahlteilers)	–
$R_{m,\lambda}$	Ruß-Reifegrad bzw. „soot maturity“	–
s	Weg (durch das mit Rußpartikeln beladene Volumen)	m
t	Zeit	s
t_0	Zeitpunkt, zu dem der Objektträger (das TEM-Grid) voll ausgefahren ist (frühester Zeitpunkt am Messort)	s
Δt_r	Verweilzeit des TEM-Grids zur Probenahme am Messort	s
T	Temperatur	K
T_g	Gastemperatur	K
T_p	Partikeltemperatur	K
T_{pe}	Effektive Temperatur der Rußpartikel (AC-LII)	K
T_δ	Temperatur der inneren Schicht im Zwei-Schicht-Modell des Übergangs-Regimes (siehe Kap. 3.3)	K
u	Innere Energie (spezifisch)	J kg ⁻¹
U	Innere Energie	J
U	Spannung	V
U_{EXP}	Spannung des Detektors bei AC-LII	V

Variable	Bezeichnung	Einheit
U_{pre}	Steuerspannung	V
v	Geschwindigkeit	m s^{-1}
$v_1 - v_7$	Geschwindigkeitsstufen im Abzugstrichter des Hochdruckbrenners	m s^{-1}
v_{fg}	Frischgasgeschwindigkeit	m s^{-1}
v_{s}	Scan-Geschwindigkeit (des Lasers beim strahlschmelzverfahren)	m s^{-1}
V	Volumen	m^3
V_{p}	Partikelvolumen	m^3
\dot{V}_{Br}	Brennstoffvolumenstrom	sccm (Standard-Kubikzentimeter pro Minute) slm (Standard-Liter pro Minute)
\dot{V}_{L}	Luftvolumenstrom	sccm (Standard-Kubikzentimeter pro Minute) slm (Standard-Liter pro Minute)
\dot{V}_{ges}	Gesamt-Volumenstrom	sccm (Standard-Kubikzentimeter pro Minute) slm (Standard-Liter pro Minute)
w_{e}	Äquivalente Laserblatt-Dicke (AC-LII)	m
x	Atomarer Anteil von Kohlestoff in der Brennstoffsummenformel $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$	–
y	Atomarer Anteil von Wasserstoff in der Brennstoffsummenformel $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$	–
z	Atomarer Anteil von Sauerstoff in der Brennstoffsummenformel $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$	–
α	Thermischer Akkommodationskoeffizient	–
α_{M}	Sublimations-Koeffizient	–
δ	Dicke der inneren Schicht der Langmuir-Schicht im Zweischicht-Modell	m
ε	Emissionsgrad	–
κ	Isentropenexponent	–
κ^*	Mittlerer Isentropenexponent	–
λ	Wellenlänge	m

Variable	Bezeichnung	Einheit
λ_{Laser}	Wellenlänge des Lasers	m
λ_g	Freie Weglänge des Gases	m
$\lambda_{g\text{-HB}}$	Freie Weglänge des Gases für das Harte-Kugel-Modell	m
ρ_p	Partikeldichte	kg m^{-3}
$\rho_{\text{Ruß}}$	Dichte von Ruß	kg m^{-3}
$\rho_{\text{sa},\lambda}$	Streuung-Absorptions-Verhältnis	–
$\rho(\lambda, T)$	Planck'sche Energiedichte	W m^{-3}
σ_g	Geometrische Standardabweichung	
$\sigma_{\text{Stoß}}$	Stoßquerschnitt	m^2
$\bar{\sigma}$	Mittlerer Stoßquerschnitt	m^2
τ_λ	Transmission	–
ϕ	Brennstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis	–

Konstanten

Konstante	Bezeichnung	Wert und Einheit
c	Lichtgeschwindigkeit (Vakuum)	$2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
h	Planck'sches Wirkungsquantum	$6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
k_B	Boltzmann-Konstante	$1,380 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
M_C	Molare Masse von Kohlenstoff	$12,011 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$
N_A	Avogadro-Konstante	$6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
R_m	Allgemeine Gaskonstante	$8,3145 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
ε	Emissionsgrad	
π	Kreiszahl Pi	3,1416
σ_B	Stefan-Boltzmann-Konstante	$5,6704 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$

Indizes

Index	Bezeichnung	Relevanz
Aggr	Aggregat	Geometrische Variablen
P	Partikel	Geometrische Variablen
g	Gas	Freie Weglänge
O	Oberfläche	
quer	Querschnitt	
e	Extinktion	
a	Absorption	
s	Streuung	
HB	„hard ball“ / Harte Kugel	Freie Weglänge
m	molar	Wärmekapazität
Int	Intern / Inneres	Innere Energie
Abs	Absorption	Pro Zeit absorbierte Anteil der Laserenergie (LII)
Leit	Wärmeleitung	Durch Wärmeleitung abgegebener Wärmestrom
Subl	Sublimation	Durch Sublimation abgegebener Wärmestrom Sublimierter Massenstrom
Str	Wärmestrahlung	Durch Wärmestrahlung abgegebener Wärmestrom
FM	Freimolekulares Regime	Knudsen-Bereiche Wärmeleitung

Index	Bezeichnung	Relevanz
Cont	Kontinuum-Regime	Knudsen-Bereiche Wärmeleitung
Üb	Übergangs-Regime	Knudsen-Bereiche Wärmeleitung
McCoy	Wärmeleitung im Übergangs- bereich nach McCoy und Cha	Knudsen-Bereiche Wärmeleitung Übergangsbereich
Fuchs	Wärmeleitung im Übergangs- bereich nach Fuchs	Knudsen-Bereiche Wärmeleitung Übergangsbereich
v	Verdampfter Ruß	Sublimation
p	Partikel	
g	Gas	
B	Boltzmann	
pre	Vorläufer (engl. precursors)	Extinktion
+	Kombinierter Einfluss von Ruß und Vorläufern	Extinktion
AB	Außenbrenner	Hochdruckbrenner
IB	Innenbrenner	Hochdruckbrenner
Co-Flow	Hüllstrom	Hochdruckbrenner

Akronyme

Akronym	Begriff (Englisch)	Begriff (Deutsch)
LII	Laser induced incandescence	Laserinduzierte Inkandeszenz
TiRe-LII	Time resolved laser induced incan- descence	Zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandeszenz
TEM	Transmission electron microscopy	Transmissions-Elektronen- Mikroskopie
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbon	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
UV	Ultra violet	Ultraviolett
LIF	Laser induced fluorescence	Laserinduzierte Fluoreszenz
JC-LIF	Jet-cooled LIF	---
PI	Photoionization	Photoionisation
TOF-MS	Time of flight mass spectrometry	Flugzeit-Massenspektrometrie
US-EPA	United States Environmental Pro- tection Agency	---
NAAQS	National Ambient Air Quality Standards	---

Akronym	Begriff (Englisch)	Begriff (Deutsch)
PM	Particulate matter	Partikel / Feinstaub
DIN	German institute for standardization	Deutsches Institut für Normung
EN	European norm	Europäische Norm
UP	Ultrafine particles	Ultrafeine Partikel
EC / EG	European Community	Europäische Gemeinschaft
EU	European Union	Europäische Union
WHO	World Health Organization	Weltgesundheitsorganisation
FRG / BRD	Federal Republic of Germany	Bundesrepublik Deutschland
USA	United States of America	Vereinigte Staaten von Amerika
Kfz	Automobile	Kraftfahrzeug
PN	Particle number	Partikelanzahl
ppm	Parts per million (10^{-6})	„Teile einer Million“ / Millionstel (10^{-6})
FWHM	Full width at half maximum	Halbwertsbreite
YAG	Yttrium Aluminum garnet	Yttrium-Aluminium-Granat
CMD	Count Median Diameter	Geometrischer Mittelwert
FSN	Filter smoke number	Schwärzungszahl nach Bosch
HAB	Height above burner	Höher über Brenner
CCD	Charge coupled device	Ladungsgekoppeltes Bauteil
EMCCD	Electron multiplying charge coupled device	Elektronenverstärkendes ladungsgekoppeltes Bauteil (Verstärkerstrecke zwischen Schieberegister und Ausgangsverstärker)
PMT	Photo multiplier tube	Photoelektronenvervielfacher
AR	Anti-reflex	Anti-reflex
ND	Neutral density	Neutraldichte
AC-LII	Auto compensating LII	–
IB	Inner burner	Innenbrenner
AB	Surrounding burner	Außenbrenner
MFC	Mass flow controller	Massenflussregler
CAD	Computer aided design	Rechner-unterstütztes Konstruieren
SLM	Selective laser melting	–
DMLS	Direct metal laser sintering	–
EBM	Electron beam melting	Elektronenstrahlschmelzen
BM	Beam melting	Strahlschmelzen

Akronym	Begriff (Englisch)	Begriff (Deutsch)
BM_200	With beam melting technique produced matrix with a hatch distance of 200 μm	Mit Strahlschmelz-Verfahren hergestellte Matrix mit einem Stegabstand von 200 μm
BM_250	With beam melting technique produced matrix with a hatch distance of 250 μm	Mit Strahlschmelz-Verfahren hergestellte Matrix mit einem Stegabstand von 250 μm
BM_300	With beam melting technique produced matrix with a hatch distance of 300 μm	Mit Strahlschmelz-Verfahren hergestellte Matrix mit einem Stegabstand von 300 μm
SI	With sintering technique produced matrix	Mit Sinter-Verfahren hergestellte Matrix
BP	Bandpass	Bandpass
cw	Constant wave	Dauerstrich
PTFE	Polytetrafluoroethylene	Polytetrafluorethylen

Begriffe (im Rahmen dieser Arbeit)

Englisch	Deutsch	Bedeutung
Carbon black	---	Industriell produzierter Ruß mit spezifischen physikalischen und chemischen Eigenschaften, das zu über 97 % aus elementarem Kohlenstoff besteht
Soot	Ruß	Ruß aus unvollständiger Verbrennung
Mature soot	Reifer Ruß	Hochschmelzender Ruß, der auf Temperaturen von bis zu über 4000 K aufgeheizt werden kann → im Rahmen dieser Arbeit i. d. R. als Ruß bezeichnet
Precursor	Vorläufer	Vorläufer des reifen Rußes, bestehend aus PAHs, auskondensierten PAHs und „young soot“
Tar-like particles	Teer-ähnliche Partikel	Siehe Kap. 3.1.1
Young soot	---	Rußpartikel, die jedoch noch nicht hocherhitzbar sind und somit durch LII nicht detektiert werden können
Primary particle	Primärpartikel	Einzelnes (ideal kugelförmig angenommenes) Rußpartikel
Aggregate	Aggregat	Zusammenschluss mehrerer Primärpartikel, im Rahmen dieser Arbeit typischerweise ca. 100
Agglomerates	Agglomerate	Wie Aggregate (s. o.), jedoch ist der Zusammenschluss der Primärpartikel schwächer und kann somit auch leicht wieder gelöst werden

Englisch	Deutsch	Bedeutung
PM 10	PM 10	Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von kleiner gleich 10 μm
PM 2,5	PM 2,5	Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von kleiner gleich 2,5 μm
Ultrafine particles	Ultrafeine Partikel	Partikel kleiner gleich 1 μm und kleiner gleich 100 nm (interne Unterteilung)
Top hat	–	Laserstrahl-Intensitäts-Profil in Form eines Rechtecks (idealisiert)

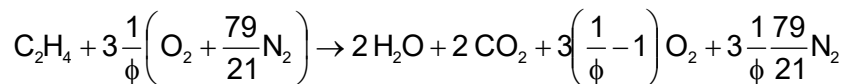
11 Anhang A

Reaktionsgleichungen am Hochdruckbrenner

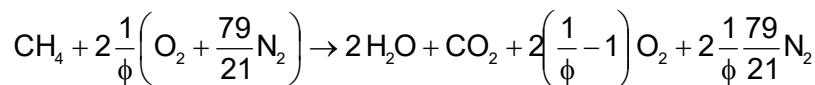
Zur Bestimmung der Abgasgeschwindigkeiten im Hochdruckbrenner sind die Reaktionsgleichungen für Innen- und Außenbrenner beschrieben. Hierfür wird wie folgt vorgegangen:

1. Bestimmung der allgemeinen Reaktionsgleichungen als Funktion von ϕ .

Innenbrenner

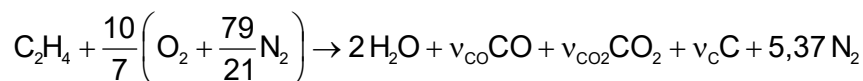


Außenbrenner

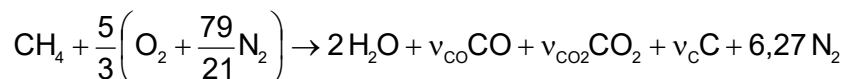


2. Bestimmung des stöchiometrischen Koeffizienten für Sauerstoff auf der Eduktseite durch Einsetzen von ϕ . Dieser Sauerstoff wird zunächst dem Wasser auf der Produktseite zugeschrieben. Mit $\phi > 1$ entfällt für Innen- und Außenbrenner der Sauerstoff auf der Produktseite (fette Verbrennung).

Innenbrenner $\phi = 2,1$



Außenbrenner $\phi = 1,2$



3. Der übrige Sauerstoff, wird auf CO und CO₂ verteilt, wobei ein chemisches Gleichgewicht im Abgas zwischen CO, CO₂ und C (Ruß) einbezogen wird. Durch Kopplung mit der Kohlenstoffbilanz zwischen Edukten und Produkten werden die Koeffizienten für CO, CO₂ und C (Ruß) bestimmt.

$$(1) \quad x = v_{\text{CO}_2} + v_{\text{CO}} + v_{\text{C}} \quad (x \text{ folgt aus } C_xH_y)$$

$$(2) \quad v_{\text{O}_2\text{-ED}} - \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}}{2} = v_{\text{CO}_2} + \frac{v_{\text{CO}}}{2}$$

$$(3) \quad \text{Gleichgewicht auf der Produktseite: } C + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$$

$$\mu_i^0(T, p^0) = \Delta h_{f,i}^{298} + (g - h^{298})_{m,i} = \Delta h_{f,i}^{298} - T \underbrace{\left(- \frac{(g - h^{298})_{m,i}}{T} \right)}_{\text{JANAF-Tafeln}}$$

$$K_{p,j} = \exp \left(- \frac{\sum \mu_i^0 v_{i,j}}{R_m T} \right)$$

Als Temperatur wird jeweils die adiabate Verbrennungstemperatur für den stöchiometrischen Fall unter Berücksichtigung von Dissoziation verwendet [134].

Außenbrenner	$\Delta h_{f,i}^{298}$	T	$-\frac{(g - h^{298})_{m,i}}{T}$	$\mu_i^0(T, p^0)$
	kJ / mol	K	J / mol	kJ / mol
CO	-110,53	1976	229,88	-564,77
CO ₂	-393,52	1976	262,92	-913,05
C	0	1976	22,79	-45,03

$$K_{p, \text{AB}} = 34.074,57$$

Innenbrenner	$\Delta h_{f,i}^{298}$	T	$-\frac{(g - h^{298})_{m,i}}{T}$	$\mu_i^0(T, p^0)$
	kJ / mol	K	J / mol	kJ / mol
CO	-110,53	2120	231,89	-602,14
CO ₂	-393,52	2120	266,17	-957,80
C	0	2120	24,05	-50,99

$$K_{p, \text{IB}} = 65.537,48$$

$$K_p = \left(\frac{p}{p_0} \right)^{(2-2)} \frac{x_{\text{CO}}^2}{x_{\text{CO}_2} x_{\text{C}}} = \frac{v_{\text{CO}}^2}{v_{\text{CO}_2} v_{\text{C}}}$$

Nach CO umgestellt: $\frac{v_{\text{CO}}^2}{K_p} = v_{\text{CO}_2} v_{\text{C}}$ (1) und (2) einsetzen:

$$\frac{v_{\text{CO}}^2}{K_p} = \left(\left[v_{\text{O}_2\text{-ED}} - \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}}{2} \right] - \frac{v_{\text{CO}}}{2} \right) \left(x - \left[v_{\text{O}_2\text{-ED}} - \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}}{2} \right] - \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}}{2} - \frac{v_{\text{CO}}}{2} \right)$$

Quadratische Normalform:

$$0 = v_{\text{CO}}^2 + v_{\text{CO}} \underbrace{\left(\frac{-x}{\frac{1}{4} - \frac{1}{K_p}} \right)}_p + v_{\text{O}_2\text{-ED}} \underbrace{\left(x - \left[v_{\text{O}_2\text{-ED}} - \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}}{2} \right] \right)}_q$$

$$v_{\text{CO}}|_{1/2} = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\frac{p^2}{4} - q}$$

	x	$v_{\text{O}_2\text{-ED}} - \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}}{2}$	p	q
Innenbrenner	2	3/7	-4	2,694
Außenbrenner	1	2/3	-2	0,889

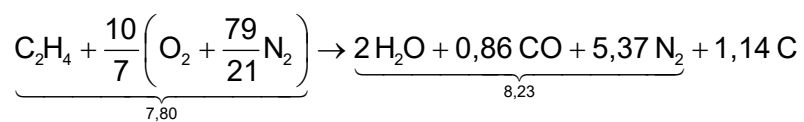
	Lösung 1			Lösung 2		
	v_{CO}	v_{CO_2}	v_{C}	v_{CO}	v_{CO_2}	v_{C}
Innenbrenner	3,14	-1,14	0	0,86	0	1,14
Außenbrenner	1,33	0	-0,33	0,67	0,33	0

Die negativen Lösungen (jeweils Lösung 1) entfallen:

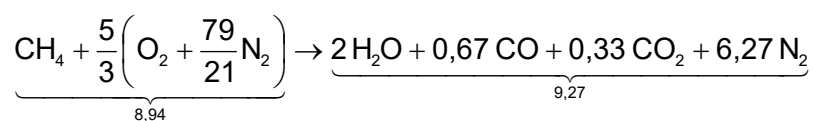
	v_{CO}	v_{CO_2}	v_{C}
Innenbrenner	0,86	0	1,14
Außenbrenner	0,67	0,33	0

Damit folgt für die Reaktionsgleichungen an Innen- und Außenbrenner:

Innenbrenner $\phi = 2,1$



Außenbrenner $\phi = 1,2$



12 Anhang B

Wasserpartialdruck im Abgas

Das Abgas setzt aus den drei Abgasströmen des Innenbrenners (IB), des Außenbrenners (AB) und des Hüllstroms (HS) zusammen. Der Molenbruch des Wassers im Abgas ist folglich:

$$x_{\text{H}_2\text{O,ges}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,ges}}}{\dot{n}_{\text{ges}}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,IB}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,AB}} + \overbrace{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,HS}}}^{=0}}{\dot{n}_{\text{IB}} + \dot{n}_{\text{AB}} + \dot{n}_{\text{HS}}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O,IB}} \dot{n}_{\text{IB}} + x_{\text{H}_2\text{O,AB}} \dot{n}_{\text{AB}}}{\dot{n}_{\text{IB}} + \dot{n}_{\text{AB}} + \dot{n}_{\text{HS}}}$$

Hierbei beziehen sich alle Molenströme auf das Produkt bzw. Abgas.

Mithilfe des Gesetzes der idealen Gase, lässt sich der Molenstrom jeweils durch die Geschwindigkeit des Abgases und den Querschnitt der Matrizen ausdrücken:

$$\dot{n} R_m T = p \dot{V} = p v A \rightarrow \dot{n} = \frac{p v A}{R_m T}$$

Dies in obige Gleichung eingesetzt, ergibt:

$$x_{\text{H}_2\text{O,ges}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O,IB}} \left[\frac{p v A}{R_m T} \right]_{\text{IB-PR}} + x_{\text{H}_2\text{O,AB}} \left[\frac{p v A}{R_m T} \right]_{\text{AB-PR}}}{\left[\frac{p v A}{R_m T} \right]_{\text{IB-PR}} + \left[\frac{p v A}{R_m T} \right]_{\text{AB-PR}} + \left[\frac{p v A}{R_m T} \right]_{\text{HS-PR}}}$$

Hierbei ist jedoch der Druck p an allen drei Matrizen gleich und kürzt sich ebenso wie die allgemeine Gaskonstante R_m heraus.

$$x_{\text{H}_2\text{O,ges}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O,IB}} \left[\frac{v A}{T} \right]_{\text{IB-PR}} + x_{\text{H}_2\text{O,AB}} \left[\frac{v A}{T} \right]_{\text{AB-PR}}}{\left[\frac{v A}{T} \right]_{\text{IB-PR}} + \left[\frac{v A}{T} \right]_{\text{AB-PR}} + \left[\frac{v A}{T} \right]_{\text{HS-PR}}}$$

Nun lässt sich an jeder Matrix (IB, AB und HS) die Bilanz der Molenbrüche zwischen Edukt und Produkt bilden:

$$\frac{\dot{n}_{\text{PR}}}{\dot{n}_{\text{ED}}} = \left[\frac{p v A}{R_m T} \right]_{\text{PR}} \cdot \left[\frac{R_m T}{p v A} \right]_{\text{ED}}$$

An jeder Matrix sind jeweils der Druck p , die Fläche A und die allgemeine Gaskonstante R_m gleich. Die Gleichung vereinfacht sich zu:

$$\left[\frac{v A}{T} \right]_{PR} = \frac{\dot{n}_{PR}}{\dot{n}_{ED}} \left[\frac{v A}{T} \right]_{ED}$$

Damit folgt für die Gleichung des Wasser-Molenbruchs im Abgas:

$$x_{H_2O, ges} = \frac{x_{H_2O, IB} \left[\frac{\dot{n}_{PR}}{\dot{n}_{ED}} \right]_{IB} \left[\frac{v A}{T} \right]_{ED-IB} + x_{H_2O, AB} \left[\frac{\dot{n}_{PR}}{\dot{n}_{ED}} \right]_{AB} \left[\frac{v A}{T} \right]_{ED-AB}}{\left[\frac{\dot{n}_{PR}}{\dot{n}_{ED}} \right]_{IB} \left[\frac{v A}{T} \right]_{ED-IB} + \left[\frac{\dot{n}_{PR}}{\dot{n}_{ED}} \right]_{AB} \left[\frac{v A}{T} \right]_{ED-AB} + \left[\frac{\dot{n}_{PR}}{\dot{n}_{ED}} \right]_{HS} \left[\frac{v A}{T} \right]_{ED-HS}}$$

Die Edukt-Temperaturen sind für alle drei Matrizen gleich (25 °C).

$$x_{H_2O, ges} = \frac{x_{H_2O, IB} \left[\frac{\dot{n}_{PR}}{\dot{n}_{ED}} \right]_{IB} [v A]_{ED-IB} + x_{H_2O, AB} \left[\frac{\dot{n}_{PR}}{\dot{n}_{ED}} \right]_{AB} [v A]_{ED-AB}}{\left[\frac{\dot{n}_{PR}}{\dot{n}_{ED}} \right]_{IB} [v A]_{ED-IB} + \left[\frac{\dot{n}_{PR}}{\dot{n}_{ED}} \right]_{AB} [v A]_{ED-AB} + \left[\frac{\dot{n}_{PR}}{\dot{n}_{ED}} \right]_{HS} [v A]_{ED-HS}}$$

Die Verhältnisse der Molenströme und der jeweilige Wasser-Molenbruch ergeben sich aus Anhang A, die Querschnittsflächen der Matrizen aus den Geometrien (Kap. 4.4) und die Geschwindigkeiten sind in Tabelle 4-2 genannt:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\dot{n}_{PR}}{\dot{n}_{ED}} \right]_{IB} &= \frac{8,23}{7,80} = 1,055 & A_{IB} &= 3,142 \text{ cm}^2 & x_{H_2O, IB} &= \frac{2}{8,23} = 0,243 \\ \left[\frac{\dot{n}_{PR}}{\dot{n}_{ED}} \right]_{AB} &= \frac{9,27}{8,94} = 1,037 & A_{AB} &= 19,32 \text{ cm}^2 & x_{H_2O, AB} &= \frac{2}{9,27} = 0,216 \\ \left[\frac{\dot{n}_{PR}}{\dot{n}_{ED}} \right]_{HS} &= 1 & A_{HS} &= 29,81 \text{ cm}^2 & x_{H_2O, HS} &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_{H_2O, ges} &= \frac{0,243 \cdot 1,055 \cdot 3,142 \text{ cm}^2 v_{ED-IB} + 0,216 \cdot 1,037 \cdot 19,32 \text{ cm}^2 v_{ED-AB}}{1,055 \cdot 3,142 \text{ cm}^2 v_{ED-IB} + 1,037 \cdot 19,32 \text{ cm}^2 v_{ED-AB} + 29,81 \text{ cm}^2 v_{ED-HS}} \\ &= \frac{0,8055 \text{ cm}^2 v_{ED-IB} + 4,3275 \text{ cm}^2 v_{ED-AB}}{3,3148 \text{ cm}^2 v_{ED-IB} + 20,03 \text{ cm}^2 v_{ED-AB} + 29,81 \text{ cm}^2 v_{ED-HS}} \end{aligned}$$

Die Geschwindigkeiten sind gemäß Tabelle 4-2 druckabhängig eingestellt. Mit den verschiedenen Druckstufen ergeben sich die Wasser-Molenbrüche, Partialdrücke und Taupunkte [145] im Abgas gemäß Tabelle 12-1:

Druck p / bar	Innen- brenner $V_{\text{ED-IB}}$ / cm s^{-1}	Außen- brenner $V_{\text{ED-AB}}$ / cm s^{-1}	Hüll- strom $V_{\text{ED-HS}}$ / cm s^{-1}	Molen- bruch $x_{\text{H}_2\text{O, ges}}$ / –	Partialdruck $p_{\text{H}_2\text{O, ges}}$ / kPa	Taupunkt / °C
1,0 – 10,0	8	8	6	11,23%	11–112	47–103
12,0 – 20,0	6	6	6	9,66%	116–193	104–119
25,0 – 30,0	4	4	4	9,66%	242–290	126–132

Tabelle 12-1: Wasserpartialdruck und Taupunkt im Abgas

13 Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.